

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Р. М. Долинская, К. В. Вишневский

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Рекомендовано
учебно-методическим объединением по химико-технологическому
образованию в качестве учебно-методического пособия
для студентов учреждений высшего образования
по специальности 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии
и энергетический менеджмент» специализации
1-43 01 06 02 «Энергоэффективные технологии
в химической промышленности»

Минск 2014

УДК [661.7.091.3+665.6/.7.091.3](075.8)

ББК 35.61:35.514я73

Д64

Рецензенты:

кафедра химии высокомолекулярных соединений
Белорусского государственного университета
(заведующий кафедрой доктор химических наук,
профессор *Л. П. Круль*);

кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой
химической технологии высокомолекулярных соединений
учреждения образования «Могилевский государственный
университет продовольствия» *Л. А. Щербина*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Долинская, Р. М.

Д64 Технология и оборудование основного органического и нефтехимического синтеза : учеб.-метод. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности 1-43 01 06 «Энергосберегающие технологии и энергетический менеджмент» специализации 1-43 01 06 02 «Энергоэффективные технологии в химической промышленности» / Р. М. Долинская, К. В. Вишневский. – Минск : БГТУ, 2014. – 66 с.
ISBN 978-985-530-343-6.

Учебно-методическое пособие включает сведения о новейших достижениях в области синтеза органических соединений, а также материал по вопросам синтеза, методики проведения лабораторных работ и техники безопасности. Пособие является основой для изучения дисциплины «Технология и оборудование основного органического и нефтехимического синтеза».

УДК [661.7.091.3+665.6/.7.091.3](075.8)

ББК 35.61:35.514я73

ISBN 978-985-530-343-6

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2014
© Долинская Р. М., Вишневский К. В., 2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Данное учебно-методическое пособие предназначено для углубления и закрепления знаний студентов по курсу «Технология и оборудование основного органического и нефтехимического синтеза».

Лабораторные работы являются одним из важных звеньев учебного процесса и расширяют теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста – инженера-менеджера по энергоэффективным технологиям в химической промышленности. При выполнении практических работ студенты должны использовать свои знания теории процесса и воспроизводить в лабораторных условиях химические процессы, с которыми в дальнейшем инженеру придется встретиться в промышленности.

Самостоятельно выполняя лабораторные работы, студент приобретает определенные экспериментальные навыки, которые ему будут необходимы в последующей работе на производстве, в заводских и научно-исследовательских лабораториях.

В практикуме приведены методики лабораторных работ, которые классифицированы по типу химических процессов. Работы подобраны таким образом, чтобы охватывать многие разделы теоретических курсов.

Каждая глава, посвященная одному из процессов, начинается с краткого теоретического материала. Кроме того, к каждой работе помимо указаний целей и описания методики ее проведения даны описания химизма процесса и вопросы к защите лабораторных работ.

Пособие будет полезно не только студентам, специализирующимся в области химии и технологии органического синтеза, но и работникам научно-исследовательских и заводских химических лабораторий.

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен четко представлять себе цель и содержание выполняемого задания, быть готовым ответить на вопросы преподавателя по ходу работы, а также выполнять указания преподавателя по организации испытаний.

По окончании каждой работы студент представляет преподавателю оформленный отчет, который должен включать:

- 1) описание лабораторной работы (название, цель, методика испытаний);
- 2) схему лабораторной установки;
- 3) расчеты, выполненные с представлением соответствующих формул;
- 4) материальный баланс процесса;
- 5) графические зависимости, построенные по результатам экспериментальных наблюдений и расчетов;
- 6) дополнительный материал согласно заданию преподавателя;
- 7) выводы по работе;
- 8) обсуждение и сопоставление результатов работы с аналогичными данными литературных и справочных материалов нормативных документов;
- 9) список литературных источников, использованных при выполнении испытаний.

При проведении работ в лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие основные правила работы в химической лаборатории:

1. Перед началом работы выяснить расположение в лаборатории средств пожаротушения, уметь ими пользоваться.
2. Изучить методику проведения работы, в рабочем журнале сделать соответствующие записи и оформить таблицы для занесения текущих результатов измерений.
3. Приступить к работе только после разрешения преподавателя.
4. Во время работы в лаборатории надевать халат.
5. Не оставлять без надзора работающую лабораторную установку.
6. При отклонении режимов работы установки от предусмотренных методикой немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.
7. Не выливать в раковину остатки кислот, щелочей, токсичных или огнеопасных жидкостей. Сливать указанные вещества нужно в специальные емкости, помещенные в вытяжной шкаф.
8. Не вливать горячие жидкости в толстостенную стеклянную посуду.
9. При работе с ядовитыми и едкими веществами (при необходимости) надевать резиновые перчатки, лицевые щитки или защитные очки.
10. При разбавлении концентрированной серной кислоты водой вливать кислоту порциями в воду и слегка перемешивать получаемый раствор.
11. Работы, связанные с применением давления или вакуума, проводить в вытяжном шкафу с установлением защитных предохранительных экранов.
12. При перегонке под вакуумом с применением водоструйного вакуум-насоса установить перед ним или на выходе из него ловушки со специальными реагентами для поглощения паров и газов разложения и предотвращения попадания вредных химических веществ в канализацию.
13. Промежуточные и готовые продукты хранить в таре с этикетками, на которых указаны наименование продукта и фамилии студентов, выполняющих лабораторную работу.

1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Химико-технологический процесс складывается из трех стадий: подготовки сырья к химическим превращениям, собственно химических превращений и выделения целевых продуктов. На стадии химических превращений для определения наилучших (оптимальных) условий ее проведения и аппаратного оформления требуется исследовать совокупность физических и химических явлений, из которых складывается весь процесс. Для получения высокой экономичности реализуемого в промышленных условиях процесса необходима интенсификация всех его стадий. Стадия химических превращений складывается из следующих взаимосвязанных элементарных актов: подвода реагентов в зону реакции; химических реакций; отвода полученных продуктов из зоны реакции.

Химические реакции, протекающие в промышленных процессах, весьма разнообразны. В результате реакций получается основная, или целевая, продукт, а также могут образовываться побочные продукты, имеющие народнохозяйственное значение, и отходы производства – продукты, не находящие достаточного применения в народном хозяйстве. Химические реакции в реагирующих системах могут быть классифицированы по различным признакам.

По условиям проведения реакции подразделяются:

- 1) на изотермические и неизотермические;
- 2) при постоянном и переменном объеме (давлении);
- 3) адиабатические и неадиабатические, т. е. без подвода и с подводом тепла извне.

Реакции также классифицируются по порядку, т. е. по сумме показателей степеней концентраций реагирующих веществ ($n + m + \dots$) в уравнении скорости реакции (1.4) (см. с. 9).

По фазовому состоянию реагентов различают реакции гомогенные, протекающие в газовой, жидкой или твердой фазах, и гетерогенные, в которых взаимодействующие вещества находятся в различных фазах.

По механизму реакции делят на простые, последовательные (консекутивные) и параллельные. Все эти реакции могут быть

обратимыми и необратимыми. Если протекает простая необратимая реакция типа $A \rightarrow B$, то изменение концентрации реагентов во времени можно представить графически (рис. 1).

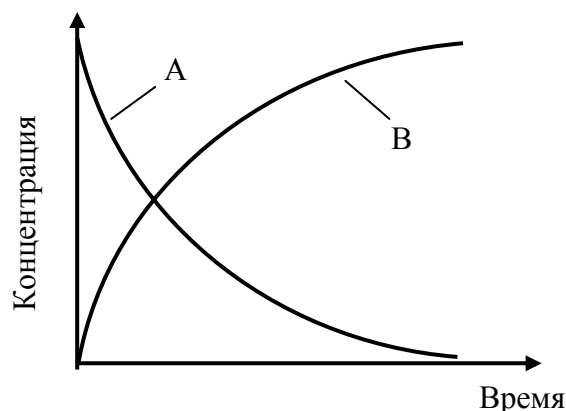


Рис. 1. Изменение концентрации реагентов простой необратимой реакции во времени

По мере протекания реакции концентрация вещества A непрерывно убывает и в какой-то момент реакция практически заканчивается, т. е. вещество A не обнаруживается аналитическим путем. В то же время происходит накопление конечного продукта B. Изменение концентрации веществ при простой обратимой реакции $A \leftrightarrow B$ графически представлено на рис. 2.

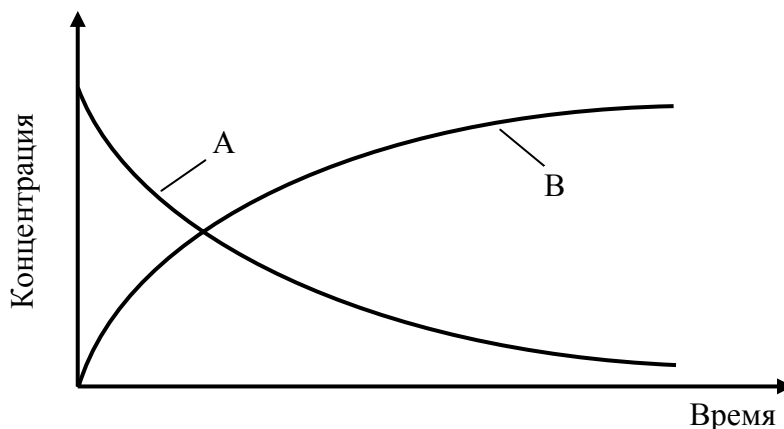


Рис. 2. Изменение концентрации реагентов простой обратимой реакции во времени

Концентрация вещества A убывает, а концентрация вещества B увеличивается во времени. Вместе с тем в отличие от необратимой реакции в какой-то момент в системе устанавливается равновесие и при неизменных внешних условиях концентрации веществ A и B остаются постоянными.

Параллельные реакции характеризуются тем, что исходные вещества реагируют сразу в нескольких направлениях. В простейшем виде схема этого процесса может быть представлена следующим образом:



Изменение количества реагентов во времени для параллельной реакции приведено на рис. 3, из которого следует, что происходит непрерывное расходование вещества А и накопление продуктов реакции В и D и в результате процесса получается смесь, содержащая В и D.

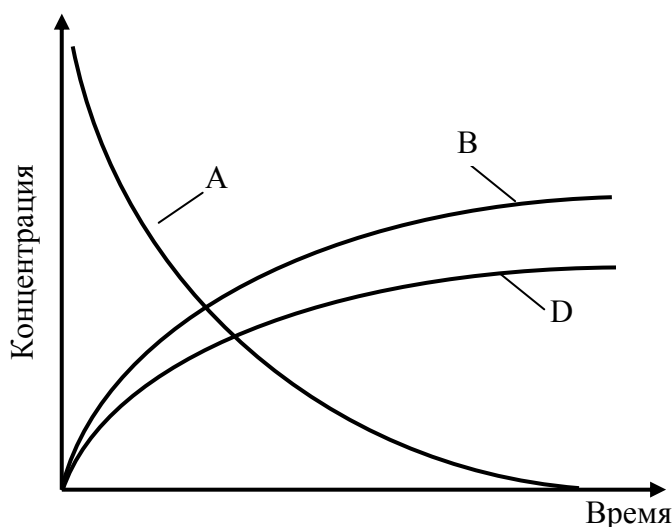


Рис. 3. Изменение концентрации реагентов параллельной необратимой реакции во времени

Таким образом, в большинстве случаев в результате промышленных процессов образуется смесь веществ, которую следует разделить для выделения целевого продукта.

1.1. Скорость химико-технологических процессов

Сведения о равновесии недостаточны для определения оптимальных параметров процесса. Необходимо иметь данные о скорости протекания процесса (w_r). Скорость химико-технологического процесса представляет собой результирующую скорость прямой, обратной и побочных реакций, а для гетерогенных процессов, кроме того, скорость диффузии исходных веществ в зону реакции и продуктов из зоны, т. е. скорость массопередачи.

Скорость выражается числом единиц массы одного из реагентов или продуктов реакции, которое прореагирует или образуется в единицу времени τ в единице объема системы v . В общем случае

$$w_r = -(1/v)(dn/d\tau), \quad (1.1)$$

где v – объем системы; n – число молей исходного вещества к моменту времени τ .

При постоянном объеме

$$w_r = -\frac{d(n/v)}{d\tau} = -\frac{dc}{d\tau}, \quad (1.2)$$

где c – концентрация исходного вещества в момент времени.

Скорость процесса может определяться не только как производная от количества вещества или от его концентрации по времени, но и как производная от степени превращения во времени, т. е. через $dx/d\tau$. Из приведенных на рис. 1–3 графиков представляется возможным определение изменения скорости процессов во времени:

$$w_r = dc/d\tau = f(\tau). \quad (1.3)$$

Скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ. В общем случае для необратимой реакции



скорость будет равна

$$w_r = k_1 c_A^n c_B^m, \quad (1.4)$$

где k_1 – константа скорости реакции; c_A , c_B – концентрации реагирующих веществ А и В; n , m – стехиометрические коэффициенты.

Скорость химических реакций значительно возрастает с повышением температуры. Как показывает опыт, при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается в 2–4 раза. Количественно влияние температуры на константу скорости реакции определяется уравнением Аррениуса:

$$k_1 = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.5)$$

где k_0 – константа для данной реакции; E – энергия активации реагирующих веществ, т. е. наименьшая энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы произошла реакция; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Повышение температуры является важнейшим фактором интенсификации химических реакций, поэтому в промышленной практике большое значение имеют высокотемпературные процессы. Увеличить константу скорости реакции, или скорость реакции, можно уменьшением энергии активации. Это достигается проведением реакций в присутствии катализаторов. Каталитические процессы в современной химической промышленности широко распространены. Скорость массопередачи в значительной мере определяется скоростью диффузии компонентов. Скорость диффузии зависит от свойств вещества, температуры, давления и скорости потока. Количественно зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления для газов описывается уравнением

$$D = D_0 (T / T_0)^{1,8} (P / P_0), \quad (1.6)$$

где D и D_0 – коэффициенты диффузии соответственно при температуре T и T_0 и давлении P и P_0 .

Из уравнения (1.6) следует, что влияние температуры на скорость диффузии меньше, чем на скорость химической реакции (1.5). Скорость диффузии почти прямо пропорциональна скорости потока, поэтому турбулизация потока – один из важнейших приемов ускорения массопередачи в практике химической промышленности.

Поскольку гетерогенные процессы проходят через несколько стадий, то для их интенсификации существенно выяснить, какая из стадий является наиболее медленной, с тем чтобы ее ускорить и интенсифицировать процесс в целом. Если скорость химической реакции больше скорости диффузии, то скорость всего процесса будет определяться скоростью диффузии. В этом случае процесс протекает в *диффузионной области* и для ускорения его следует создать условия ускорения диффузии. Если скорость реакции меньше скорости диффузии, то скорость всего процесса определяется скоростью реакции. В этом случае процесс протекает в *кинетической области* и для его интенсификации необходимо принять меры для ускорения реакции. Если же скорости диффузии и реакции соизмеримы, то процесс идет в *переходной области* и для его ускорения необходимо воздействовать и на диффузию, и на реакцию.

1.2. Основные уравнения скорости процесса

Уравнение скорости для гомогенных процессов:

$$w_r = k \Delta c, \quad (1.7)$$

где k – константа скорости процесса; Δc – движущая сила процесса.

Константа скорости процесса k для гомогенных процессов представляет собой константу скорости реакции. Что касается диффузии, то для гомогенных процессов она при хорошем перемешивании обычно не влияет на скорость взаимодействия реагентов. Размерность константы скорости реакции не зависит от выбора единиц измерения концентрации реагирующих веществ, а зависит только от размерности времени. Так, если время измеряется в секундах, то размерность k будет $[с^{-1}]$.

Движущая сила процесса Δc равна произведению концентраций реагирующих веществ, причем каждая концентрация берется в степени, равной стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции. Так, если протекает реакция $nA + mB \rightarrow D$, то

$$\Delta c = c_A^n c_B^m. \quad (1.8)$$

Таким образом, кинетическое уравнение для гомогенного процесса может быть представлено в виде уравнения (1.4).

Уравнение скорости гетерогенных процессов:

$$w_r = kF\Delta c, \quad (1.9)$$

где k – коэффициент массопередачи; F – поверхность раздела фаз; Δc – движущая сила процесса.

Коэффициент массопередачи k – это количество вещества в килограммах, переданное из одной фазы в другую через поверхность соприкосновения фаз, равную 1 м^2 , при движущей силе процесса, равной 1 кг/м^3 , в течение 1 ч . При этом размерность коэффициента массопередачи будет $[\text{м/ч}]$. Коэффициент массопередачи в гетерогенном процессе – сложная величина, зависящая не только от химических свойств реагирующих веществ, но и от их физических свойств, скоростей потоков реагентов, степени перемешивания, а в ряде случаев от конструктивного оформления реактора.

Движущая сила процесса Δc для процессов массопередачи в данный момент:

$$\Delta c = c_d - c_p, \quad (1.10)$$

где c_d – действительная концентрация компонента в передающей фазе; c_p – концентрация этого же компонента в той же фазе в момент равновесия фаз, т. е. равновесная концентрация.

Движущая сила процесса при прочих равных условиях не постоянна во времени. По мере протекания процесса уменьшается концентрация компонента в передающей фазе c_d и увеличивается

его равновесная концентрация c_p и, следовательно, Δc уменьшается. Поэтому в технических расчетах пользуются средней движущей силой процесса, которая равна

$$\Delta c_{cp} = \frac{\Delta c_n - \Delta c_k}{2,3 \lg(\Delta c_n / \Delta c_k)}, \quad (1.11)$$

где Δc_n и Δc_k – движущая сила в начале и конце процесса.

Поверхность раздела фаз зависит от степени измельчения взаимодействующих продуктов и гидродинамических условий процесса. Для интенсификации химико-технологических процессов необходимо принять меры для увеличения коэффициентов массопередачи, движущей силы и поверхности раздела фаз.

Коэффициент массопередачи k для гетерогенных процессов, протекающих в кинетической области, зависит от констант скоростей прямой, обратной и побочных реакций, т. е.

$$k = f(k_1, k_2, k'_{\text{поб}}, k''_{\text{поб}}, \dots), \quad (1.12)$$

где k_1, k_2 – соответственно константы скоростей прямой и обратной реакций; $k'_{\text{поб}}, k''_{\text{поб}}$ – константы скоростей побочных реакций.

Важнейшим фактором увеличения коэффициента массопередачи в данном случае является повышение температуры. Повышение температуры сдвигает равновесие реакции справа налево и равновесная степень превращения падает. Однако повышение температуры увеличивает скорость и обратной реакции. При некоторой температуре скорость обратной реакции может стать выше скорости прямой реакции, что снижает степень превращения. Таким образом кривая, показывающая изменение фактической степени превращения от температуры, имеет максимум, соответствующий температуре, при которой для данных условий процесса ($\tau, P, c_A, c_B = \text{const}$) достигается наибольшая степень превращения и наибольшая скорость реакции. Эта температура называется оптимальной ($t_{\text{опт}}$). Если протекает обратимая эндотермическая реакция



то с повышением температуры равновесие реакции сдвигается слева направо и таким образом увеличивается равновесная степень превращения x_p . Одновременно повышение температуры увеличивает скорость реакции, благодаря чему фактическая степень превращения $x_{\text{ф}}$ реагентов изменяется подобно равновесной. При прочих равных условиях она значительно ниже равновесной

при низких температурах и сближается с равновесной при высоких. Несмотря на то что при высокой температуре для обратимых экзотермических и эндотермических реакций обеспечивается высокая скорость превращения, иногда повышение температуры невозможно. Это объясняется тем, что повышение температуры реакции ограничивается ускорением побочных реакций, в результате чего снижается селективность процесса; удалением реагирующих веществ из сферы реакции из-за испарения жидких или частичного плавления или спекания твердых материалов; термической стойкостью конструкционных материалов, из которых изготовлены реакционные аппараты; увеличением расхода энергии, необходимой для создания высоких температур (тепловой или электрической). Учитывая это, в реакторе поддерживают экономически рациональную температуру $t_{\text{эк.р}}$, которая, как правило, ниже оптимальной ($t_{\text{эк.р}} \leq t_{\text{опт}}$).

Движущая сила для гомогенных процессов $\Delta c = c_A^n c_B^m$ и для гетерогенных процессов $\Delta c = c_d - c_p$ может быть увеличена повышением концентрации взаимодействующих веществ c_A или c_B (при гомогенных процессах) и c_d (при гетерогенных процессах). Для этого в промышленности проводят обогащение сырья. Для газовых реакций концентрации могут быть выражены в виде парциальных давлений компонентов. Тогда уравнение скорости гомогенного процесса принимает вид

$$w_r = k p_A^n p_B^m, \quad (1.13)$$

гетерогенного:

$$w_r = k F \Delta p, \quad (1.14)$$

где $\Delta p = p_d - p_p$; p_d – парциальное давление компонента в передающей фазе; p_p – равновесное парциальное давление компонента в передающей фазе.

Из уравнений (1.13) и (1.14) следует, что одним из путей интенсификации процессов, протекающих с участием газовой фазы, является повышение давления, увеличивающее p_A и p_B в гомогенных процессах и Δp в гетерогенных. Увеличение движущей силы процесса может быть достигнуто в результате отвода продуктов реакции из зоны реакции. В гомогенных процессах это приведет к повышению концентрации реагирующих веществ c_A и c_B , а в гетерогенных – к снижению величины c_p . Вывод продуктов реакции осуществляется конденсацией, избирательной абсорбцией или

адсорбцией из газовых смесей, осаждением, испарением или адсорбцией из жидких смесей. Уменьшение c_p может быть произведено смещением равновесия реакции при изменении температуры. При экзотермических реакциях необходимо понижение температуры, при эндотермических – ее повышение. В промышленной практике используются все указанные приемы увеличения скорости процесса в различных сочетаниях.

1.3. Принципы организации технологических процессов

Технологические схемы. Переработка сырья в продукты потребления или средства производства проходит несколько последовательных стадий:

- 1) обработка или подготовка сырья перед вступлением его в химическое взаимодействие;
- 2) химическое превращение исходных веществ;
- 3) разделение смеси продуктов, получаемой на стадии химического превращения (рис. 4).

Первая стадия (подготовка сырья) включает ряд процессов, характер и аппаратное оформление которых зависит от свойств сырья и условий химических превращений. К стадии подготовки относятся физические процессы, связанные с изменением параметров сырья, – дробление и измельчение для уменьшения размеров, ректификация, дистилляция, абсорбция, выпаривание и т. п., при которых увеличиваются концентрации полезных компонентов в сырье и т. п.

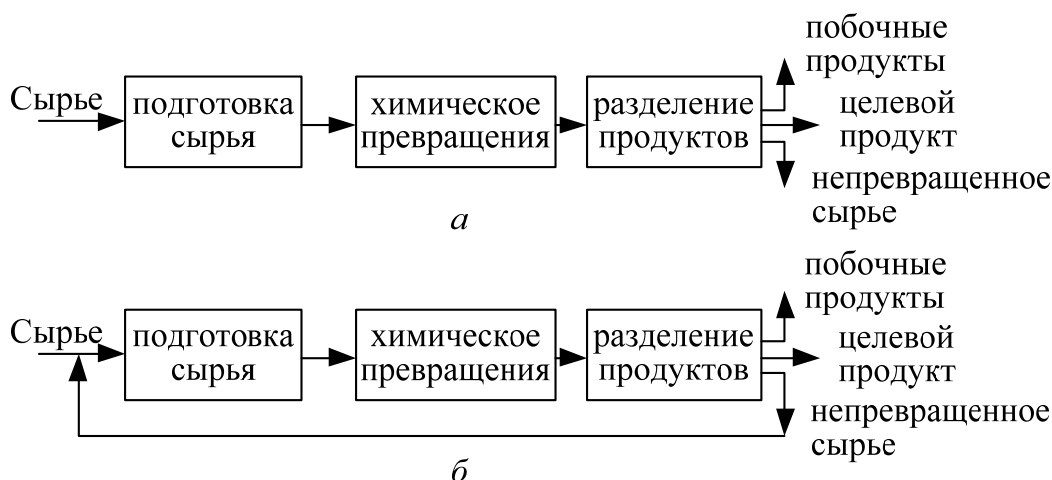


Рис. 4. Основные стадии химико-технологического процесса:
a – схема с открытой цепью; *б* – циркуляционная схема

Вторая стадия (химические превращения) – химическая переработка сырья с получением реакционной смеси, большей частью состоящей из продуктов реакции и непревращенного сырья.

Третья стадия (разделение продуктов) – разделение реакционной смеси на непревращенное сырье, целевой продукт и побочные продукты. При этом целевой продукт часто подвергают дополнительной очистке от примесей. Для разделения продуктов и очистки используются такие физические процессы, как абсорбция, ректификация, дистилляция, выпаривание, кристаллизация и др.

Приведенная на рис. 4, *а* принципиальная схема химико-технологического процесса, в которой реагенты последовательно проходят через все этапы, называется схемой с открытой цепью (например, процесс переработки коксового газа). Однако во многих случаях, в частности при обратимых реакциях, при заданных условиях значительные количества исходных веществ могут оставаться непревращенными. Поэтому целесообразно после выделения целевого продукта вернуть сырье в процесс и таким образом повысить степень его использования (рис. 4, *б*).

Периодические и непрерывные процессы. На любой стадии технологической схемы процессы могут осуществляться периодически и непрерывно.

Периодические процессы характеризуются тем, что загрузка аппарата происходит одновременно и реагенты находятся в нем в течение времени, необходимого для достижения заданных степени превращения, выхода, селективности, после чего происходит разгрузка аппарата. Затем в аппарат загружается новая порция и т. п. Таким образом, работа аппарата складывается из чередующихся циклов: загрузка – химические или физические превращения – разгрузка. В течение времени пребывания реагентов в аппарате изменяется степень превращения, выход, селективность, температура, концентрация и другие параметры процесса.

Полезным периодом работы реактора является этап химических или физических превращений; во время загрузки и разгрузки аппарат простаивает, т. е. это время расходуется нерационально, в частности это уменьшает производительность аппарата. Действительно, производительность аппарата равна отношению массы получаемого продукта к продолжительности всей операции. Рассчитать, например, производительность реактора P ,

в котором происходят химические превращения, можно по уравнению

$$P = G / \tau = G / (\tau_{\text{х.п}} + \tau_{\text{всп}}), \quad (1.15)$$

где G – масса получаемого продукта; τ – полное время цикла; $\tau_{\text{х.п}}$ – время химического превращения; $\tau_{\text{всп}}$ – время вспомогательных операций – загрузки и разгрузки.

Уравнение (1.15) подтверждает, что увеличение времени вспомогательных операций обуславливает снижение производительности реактора.

Непрерывные процессы заключаются в том, что производится непрерывная загрузка и разгрузка аппаратов и, таким образом, не затрачивается время на вспомогательные операции. В процессе перемещения реагентов в аппарате изменяются параметры процесса: степень превращения, выход, селективность, температура, концентрация и т. п. Поскольку при непрерывной работе реактора отсутствуют вспомогательные операции ($\tau_{\text{всп}} = 0$), то полное время пребывания реагентов, например, в химическом реакторе равно времени химического превращения, т. е. $\tau = \tau_{\text{х.п}}$ и производительность такого реактора будет

$$P = G / \tau_{\text{х.п}}. \quad (1.16)$$

Из сравнения уравнений (1.15) и (1.16) следует, что при одной и той же массе получаемого продукта производительность непрерывного процесса будет выше, чем периодического. Помимо более высокой производительности, сравнение аппаратов и установок непрерывного действия с периодически действующими показывает, что первые по сравнению со вторыми легче поддаются автоматизации и механизации и в них получают продукты более однородные и более высокого качества. Однако при проведении медленных реакций и малых производительностях периодические реакторы оказываются предпочтительнее непрерывных.

В промышленной практике используются также полунепрерывные процессы, в которых исходные вещества в аппарат подаются периодически, а вывод продуктов из него производится непрерывно. Примером могут служить газогенераторы, в которые периодически загружают уголь и непрерывно выводят образующиеся газы.

Последовательное и параллельное соединение аппаратов. В технологическом процессе могут проводить один и тот же процесс не в единичном, а в нескольких аппаратах. Это осуществляют

тогда, когда для реализации химического процесса с достижением заданной степени превращения требуется аппарат большого размера. Тогда становится целесообразным разбивка большого аппарата на ряд маленьких, суммарный размер которых равен его размеру. Такие реакторы могут быть соединены или последовательно, или параллельно (рис. 5).

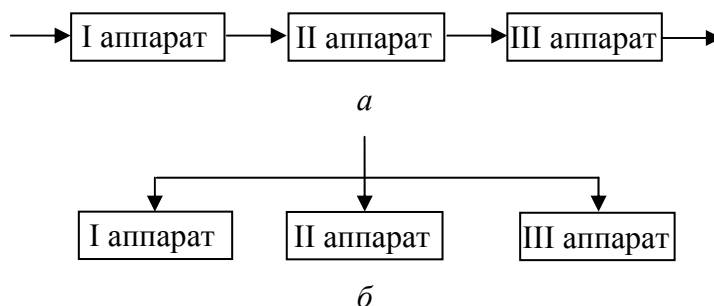


Рис. 5. Схемы, соединения аппаратов:
а – последовательное; б – параллельное

При последовательном соединении (рис. 5, а) загрузка поступает в первый аппарат и проходит поочередно через все аппараты. Продукты переработки отбираются из последнего по ходу аппарата. При параллельном соединении (рис. 5, б) загрузка распределяется по всем аппаратам, перерабатывается в них и продукты выводятся из каждого аппарата в отдельности. Таким образом, и при последовательном, и при параллельном соединении аппаратов один аппарат заменяется несколькими меньших размеров. Чтобы определить число таких аппаратов, необходимо иметь данные о расходе сырья, времени пребывания в аппарате и о том, протекает ли процесс периодически или непрерывно. Периодический процесс протекает в аппарате в течение определенного времени, например, в химическом реакторе это время составляет $\tau_{х.п.}$. Если $\tau_{х.п.}$ выражено в секундах, то число загрузок m , которое нужно провести в течение суток, будет

$$m = (24 \cdot 3600) / \tau_{х.п.} \quad (1.17)$$

Если задана суточная нагрузка реактора v ($\text{м}^3/\text{сут}$), то объем реактора v_p составит

$$v_p = v / m = (v \tau_{х.п.}) / (24 \cdot 3600). \quad (1.18)$$

При высокой суточной нагрузке объем реактора может оказаться очень большим и тогда целесообразно процесс проводить

в реакторах меньшего объема, работающих параллельно (см. рис. 5, б). Суммарный объем этих реакторов равен величине v_p , рассчитанной по уравнению (1.19). Число параллельно работающих реакторов n может быть рассчитано по уравнению

$$n = v_p / v'_p = (v\tau_{x,n}) / (24 \cdot 3600 v'_p), \quad (1.19)$$

где v'_p – объем единичного реактора.

Непрерывный процесс осуществляется при определенном объемном расходе реагентов v' ($\text{м}^3/\text{с}$). При этом для достижения заданной степени превращения реагентов необходимо определенное время их пребывания в аппарате τ . Зная v' и τ , возможно определение объема аппарата:

$$v_p = v'\tau. \quad (1.20)$$

Если устанавливается несколько аппаратов, то число их составит

$$n = (v'\tau) / v'_p. \quad (1.21)$$

Вопрос о параллельном или последовательном соединении аппаратов решается следующим образом. Чтобы в аппарате обеспечить необходимое время пребывания при данной длине реактора, можно задаться скоростью движения потоков w ($\text{м}/\text{с}$). Скорость зависит от площади сечения аппарата и потому при заданной скорости необходимое сечение аппарата F составит

$$F = v' / w. \quad (1.22)$$

Если получаемая по уравнению (1.22) площадь сечения единичного аппарата окажется слишком большой, то требуется установка ряда аппаратов, работающих параллельно (рис. 5, б). При этом каждый аппарат имеет длину L , равную длине единичного реактора, и площадь поперечного сечения

$$F' = F / n. \quad (1.23)$$

Время пребывания реагентов в аппарате при заданной скорости протекания реагентов и сечения аппарата определяется его длиной, которая равна

$$L = w\tau. \quad (1.24)$$

Если длина окажется очень большой, то следует разбить единственный аппарат на ряд последовательно соединенных аппаратов

того же сечения, но меньшей длины (рис. 5, *a*). Длина каждого реактора будет

$$L' = L / n. \quad (1.25)$$

Схемы движения фаз. При протекании гетерогенных процессов может быть различный характер перемещения взаимодействующих фаз:

- параллельный ток, или прямоток (рис. 6, *a*), при котором фазы движутся в одном и том же направлении;
- противоток (рис. 6, *б*), при котором фазы движутся в противоположных направлениях;
- перекрестный ток (рис. 6, *в*), при котором взаимодействующие фазы пересекаются под тем или иным углом друг к другу.

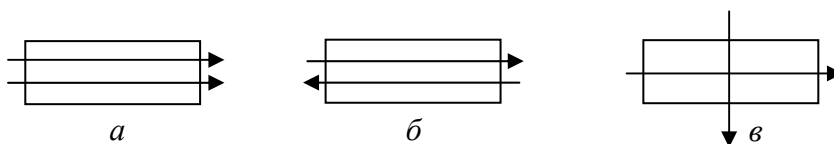


Рис. 6. Схемы движения фаз:

a – прямоток; *б* – противоток; *в* – перекрестный ток

Изменение концентрации компонентов различно при прямоточном, противоточном и перекрестноточном движении фаз. Соответственно оказываются различными движущие силы и, следовательно, скорости взаимодействия компонентов. При прямотоке на входе в аппарат движущая сила велика, однако она по мере движения потоков уменьшается и на выходе из аппарата приближается к нулю. Следовательно, при прямоточном движении скорость процесса различна в разных точках аппарата. При противотоке движущая сила процесса в ходе его изменяется меньше и потому по длине аппарата процесс протекает с примерно одинаковой скоростью. Поскольку средняя движущая сила прямоточного процесса оказывается ниже средней движущей силы противоточного, в последнем обеспечивается большая скорость взаимодействия и соответственно больший выход продукта. Изменение движущей силы в ходе перекрестноточного процесса происходит по весьма сложному закону. Как правило, при этом создается высокая движущая сила при одновременном развитии контакта взаимодействующих фаз и увеличении коэффициента массопередачи, что обеспечивает высокую интенсивность процесса.

2. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ

Процессы окисления органических веществ занимают очень важное место в промышленности органического и нефтехимического синтеза, так как позволяют получить большое количество кислородосодержащих соединений, являющихся промежуточными продуктами органического синтеза, растворителями, мономерами и исходными веществами для производства полимерных материалов, пластификаторов и т. д.

Доступность и низкая стоимость большинства окислителей, среди которых главное место занимает кислород воздуха, определяют более высокую экономичность синтеза некоторых продуктов методами окисления по сравнению с другими возможными методами их производства. К реакциям окисления способны все классы углеводородов и многие их производные.

Процессы окисления проводят в жидкой или газовой фазе с использованием инициаторов или катализаторов. В качестве инициаторов процессов окисления служат ультрафиолетовый свет, органические гидропероксиды и др.; в качестве катализаторов – металлы (Ag, Cu), оксиды металлов и их смеси (Cu_2O , V_2O_5 , $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$), соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Cu, Pd).

Синтетические жирные кислоты в больших количествах используют в производстве мыл и моющих средств, пленкообразующих и душистых веществ, эмульгаторов и пластификаторов, смачивателей различного назначения, растворителей и лечебно-косметических изделий, синтетических смазочных масел и специальных жидкостей, резиновых изделий и т. д.

Возможность получения высших жирных кислот была впервые установлена при окислении твердых алканов, содержащих в своем составе углеводороды от C_{18} до C_{36} .

Основным видом сырья для производства жирных кислот являются продукты переработки бурых углей и парафиновый гач, получаемый при синтезе по Фишеру – Тропшу, а также твердые нефтяные алканы состава $\text{C}_{18}\text{--C}_{36}$.

Применение алканов с длиной цепи менее 18 атомов углерода дает низкий выход высших жирных кислот. Алканы с длиной цепи более 30 атомов углерода при окислении переходят в жирные кислоты с достаточно высокой молекулярной массой, однако при

применении таких алканов сильно увеличивается содержание неомыляемых веществ (кетонов, спиртов, углеводов) в мыловаренных фракциях кислот состава $C_{10}-C_{20}$.

При окислении алкана в жестких условиях наблюдается зависимость между средней длиной цепи окисляемого алкана и средним числом атомов углерода получаемых жирных кислот.

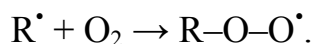
Углеродная цепь кислот независимо от типа окисляемого алкана оказывается вдвое короче. Поэтому для получения жирных кислот состава $C_{10}-C_{20}$ необходимо применять алканы, содержащие в среднем не менее 28 атомов углерода.

Алканы с сильно разветвленным углеродным скелетом непригодны как сырье для окисления, так как дают главным образом низкомолекулярные окси- и дикарбоновые кислоты с числом атомов углерода меньше 12 и значительное количество кислот с разветвленным скелетом. Эти кислоты обладают неприятным запахом, а их соли – неудовлетворительным моющим действием.

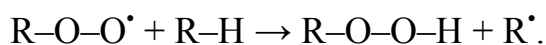
Высшие жирные спирты являются весьма важными продуктами окисления алканов, так как они идут на производство синтетических моющих средств, флотореагентов, пластификаторов и пр. При производстве высших спиртов из *n*-алканов $C_{10}-C_{20}$ сырьем может служить углеводородная фракция с температурой кипения $275-320^{\circ}C$, выделенная из газойля карбамидной депарафинизацией (так называемый мягкий парафин) или адсорбцией на цеолитах. А. Н. Башкировым с сотрудниками разработан метод направленного жидкофазного окисления насыщенных углеводородов с целью получения вторичных спиртов. Для защиты целевого продукта от дальнейшего окисления предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов борной кислотой.

Алканы, используемые для получения высших жирных кислот и жирных спиртов, не должны также содержать аренов. Арены в процессе окисления образуют оксикислоты и кислоты, растворимые в воде.

Реакция окисления алканов протекает по радикально-цепному механизму. Вначале под действием тепла или катализатора образуется свободный радикал, который взаимодействует с кислородом, образуя пероксидный радикал:

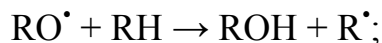
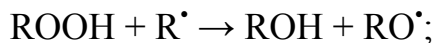


Пероксидный радикал реагирует с молекулой углеводорода, образуя алкилгидропероксид и свободный углеводородный радикал:



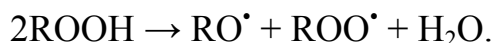
Образующийся радикал R^\bullet продолжает цепной процесс окисления.

Алкилгидропероксиды или их радикалы при разложении под действием повышенной температуры или катализаторов окисления дают спирты и карбонильные соединения (альдегиды и кетоны):

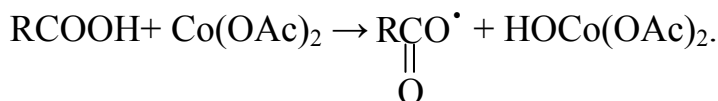
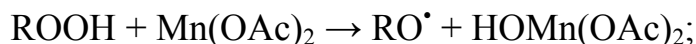


Образующиеся при этом радикалы R^\bullet и HO^\bullet будут продолжать цепь.

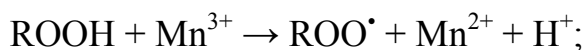
Образование радикалов в развившемся жидкофазном процессе при умеренных температурах происходит также по реакциям вырожденного разветвления цепи:



Эта реакция ускоряется солями металлов переменной валентности (ацетаты или нафтенаты кобальта, марганца и др.), в чем и состоит традиционное объяснение их каталитического действия при гомогенном окислении в жидкой фазе:



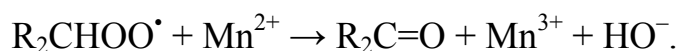
Кроме того, образование радикалов может происходить за счет окисления гидропероксидов, альдегидов или даже углеводов высшей валентной формой катализатора:



При жидкофазном окислении происходит квадратичный обрыв цепи на наименее реакционноспособных пероксидных или перацильных радикалах:

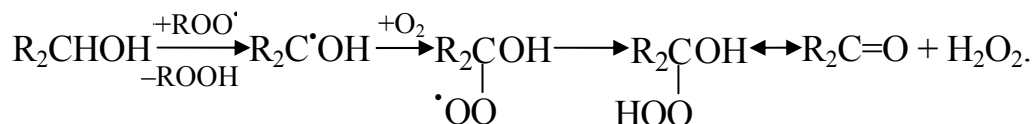


В образовании продуктов жидкофазного окисления все более важную роль отводят реакциям радикалов с ионами металлов-катализаторов. Это реакции обрыва цепи, но при наличии достаточно быстрой стадии регенерации катализатора они становятся весомым путем образования продуктов:

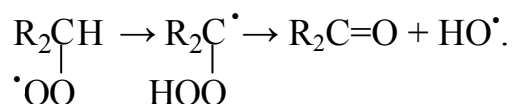


При этом ион металла-катализатора начинает участвовать в стадии продолжения цепи, а его роль в вырожденном разветвлении цепи становится менее существенной.

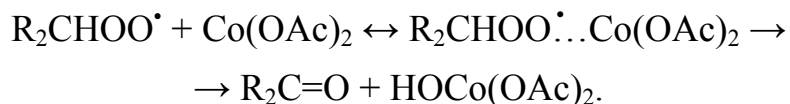
Образующиеся промежуточные продукты окисления (спирты и карбонильные соединения) значительно легче окисляются, чем исходные алканы. Спирты превращаются в кетоны так же цепным путем, причем в молекуле спирта атаке подвергается атом углерода, уже затронутый окислением:



В последнее время при жидкофазном окислении большую роль в образовании продуктов отводят пероксидным радикалам. Например, карбонильные соединения могут получаться из них таким образом:



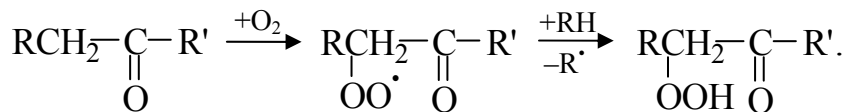
При катализе солями металлов переменной валентности последние могут давать комплексы с пероксидными радикалами, которые превращаются в координационной сфере центрального иона, окисляя его в высшее валентное состояние:



Таким образом, спирты и карбонильные соединения могут получаться при жидкофазном окислении не только последовательно по отношению к гидропероксиду, но и параллельно с ним.

Карбоновые кислоты образуются при окислении углеводородов с сохранением их углеродной цепи или с деструкцией по C—C-связи. Первое возможно лишь при превращениях первичных гидропероксидов и типично только для окисления метильных групп алкилароматических соединений через промежуточную стадию образования альдегидов. При окислении алканов и циклоалканов карбоновые кислоты образуются с деструкцией углеродной цепи. Наиболее вероятно, что непосредственными предшественниками кислот являются кетоны. Они окисляются легче, чем соответствующие углеводороды, и преимущественно по атому углерода,

соседнему с карбонильной группой, образуя α -кетопероксидный радикал и α -кетогидропероксид:

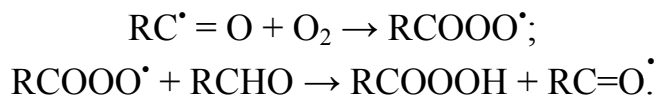


Видимо, на этой стадии и происходит разрыв C—C-связи, например:

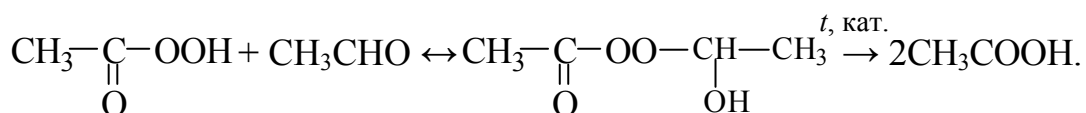


Низшие алифатические кислоты при умеренных условиях стабильны к дальнейшему окислению.

Альдегиды являются наиболее легкоокисляемыми соединениями, поэтому при окислении углеводородов в жидкой фазе они либо образуются в небольшом количестве, либо их вообще не удастся обнаружить в продуктах реакции. При радикально-цепном окислении они дают промежуточные ацильный и перацильный радикалы и надкислоту:



Надкислота способна присоединяться к альдегидам с образованием пероксидного соединения, которое в случае окисления ацетальдегида называют ацетальдегидперацетатом:

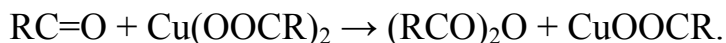


Равновесие этой реакции при низкой температуре значительно смещено вправо, и в этих условиях в отсутствие или при малом количестве катализаторов перацетат становится конечным продуктом окисления. При нагревании и в присутствии солей металлов переменной валентности перацетат быстро разлагается и дает две молекулы карбоновой кислоты. В указанных условиях образование перацетата незначительно, и реакция сводится к окислению альдегида надуксусной кислотой:



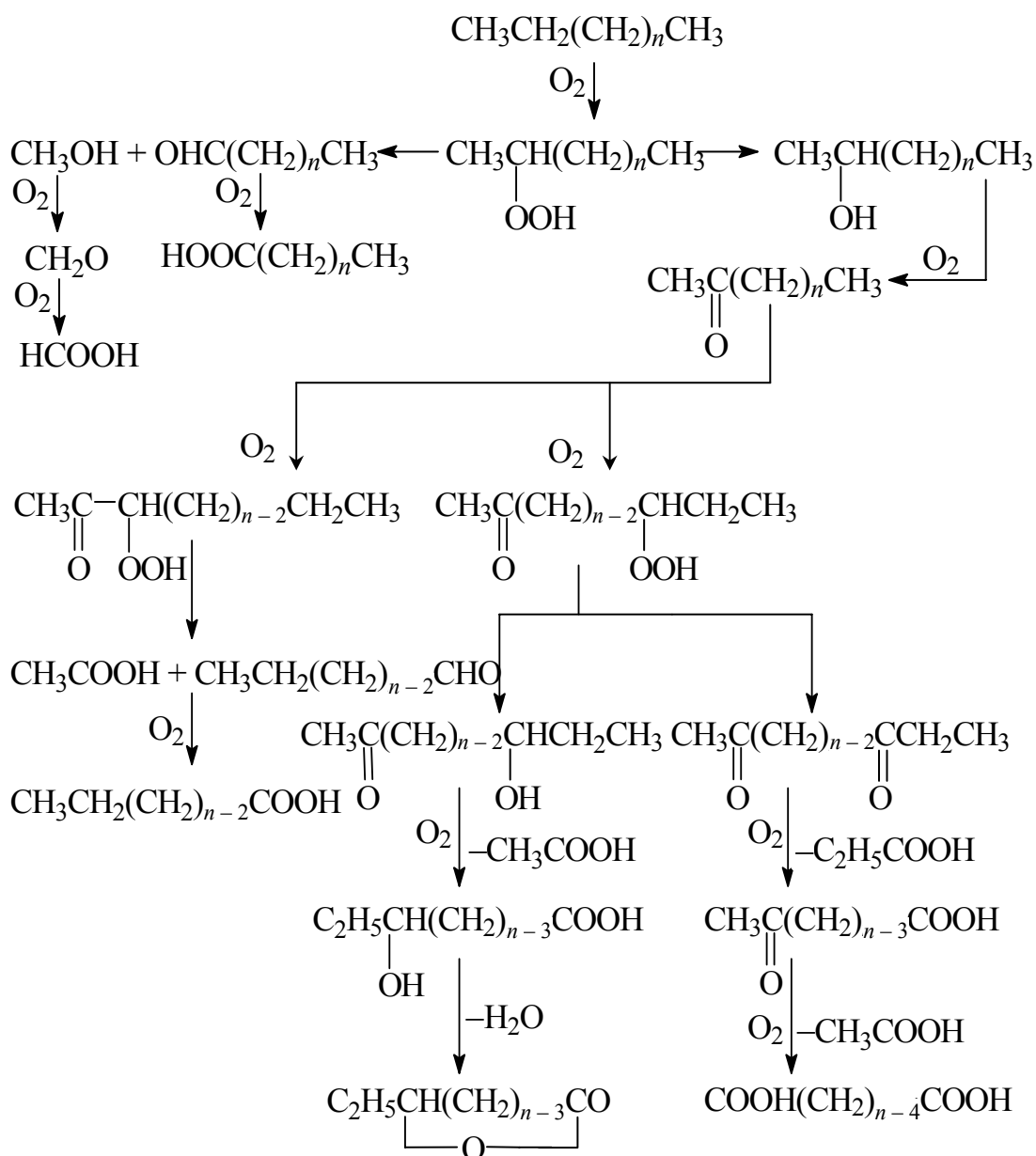
Кроме надкислоты и карбоновой кислоты, другим продуктом окисления альдегидов являются ангидриды. Их образованию бла-

гоприятствует применение смешанного катализатора (соли кобальта или марганца с солями меди) и пониженное парциальное давление кислорода. Один из возможных механизмов образования ангидридов состоит в превращениях ацильного радикала в координационной сфере атома меди:



Образовавшаяся соль одновалентной меди вновь окисляется надкислотой в высшее валентное состояние.

В соответствии с изложенным окисление алкана может быть представлено следующей схемой:



В результате основных и побочных реакций конечный продукт окисления представляет собой сложную смесь кислородсодержащих соединений: жирных кислот различной молекулярной массы, окси- и кетокислот, лактонов, эфиров, бифункциональных соединений, а также неокисленных углеводов.

На скорость окисления алкана при получении высших карбоновых кислот оказывают влияние температура, продолжительность реакции, давление, состав катализатора, скорость подачи кислорода. В отсутствие катализаторов при 80–120°C окисление идет очень медленно. При 120–130°C для окисления требуются недели, а при 160–170°C окисление идет быстро, но получается много побочных продуктов. Так, при 115°C накапливается только около 1% побочных продуктов, при 140°C – 4%, а при 160°C – 10%.

Реакция окисления экзотермическая – при окислении алкана до кислотного числа 70 мг КОН/г выделяется 2090 кДж (500 ккал) на 1 кг превращенного алкана. Поэтому во избежание чрезмерного повышения температуры окисляемой массы необходим интенсивный отвод тепла.

В промышленных условиях принят переменнотемпературный режим окисления алкана с начальной температурой 125–130°C и последующим снижением до 105 °C по 2–5 град/ч.

Скорость окисления существенно возрастает при повышении давления до 0,2 МПа. Дальнейшее повышение давления мало сказывается на скорости окисления, но существенно ухудшает качество продукции. В заводских условиях окисление проводится в алюминиевых колоннах при давлении не выше 0,2 МПа.

В качестве катализатора процесса окисления алкана используется 10%-ный водный раствор перманганата калия, пероксид марганца или смесь, полученная при регенерации марганца из оксида. Перечисленные вещества не растворимы в алкане, поэтому вначале (в течение 2 ч) поддерживают температуру 125–130°C, чтобы завершить формирование гомогенного катализатора (марганцевые соли высших карбоновых кислот). Замечено, что активность катализатора повышается, когда он содержит натриевую (и особенно калиевую) щелочь, переходящую при окислении в соответствующую соль. Оптимальным является отношение $Mn^{2+} : K^{+} = 1 : 1$.

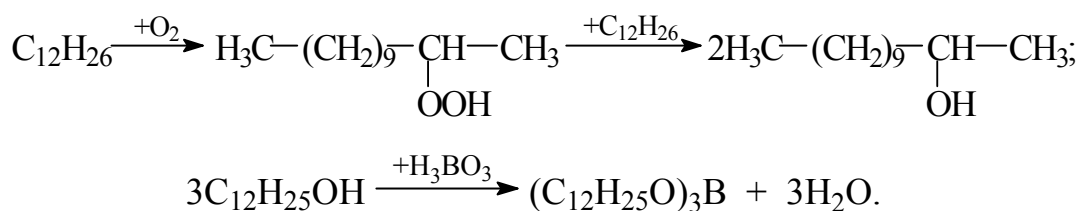
Марганцевокалиевый катализатор играет при окислении алкана двойную роль. В начальной стадии окисления он ускоряет процесс, инициируя цепную реакцию. В последующий период марганцевокалиевые комплексы, растворенные в окисляемом алкане,

ускоряют и регулируют процесс дальнейшего распада гидропероксидов и обеспечивают наиболее быстрое образование жирных кислот и минимальное накопление побочных продуктов.

Существенное влияние на скорость окисления и состав оксидата оказывает количество вводимого катализатора. В промышленности концентрацию катализатора ограничивают величиной 0,2–0,3 мас. % KMnO_4 , при которой наблюдается максимальный выход кислот.

В промышленности разработан процесс жидкофазного каталитического окисления алкана до карбоновых кислот со следующими показателями: глубина окисления алкана не более 30–35% (что соответствует кислотному числу ≈ 70 мг КОН на 1 г оксидата); в начале процесса, когда карбоновые кислоты только начинают накапливаться, поддерживают температуру 125–130°C, а затем ее снижают до 105–110°C; окисление проводят при атмосферном давлении, вводя воздух в реакционную барботажную колонну через распределительные устройства с большим числом довольно мелких отверстий (1–2 мм). Применение более чем двукратного избытка воздуха способствует интенсивной турбулизации реакционной массы. При этих условиях и с указанными ранее количествами марганцевого катализатора окисление алканов ведут в течение 15–20 ч.

В случае окисления жидких насыщенных углеводородов C_{10} – C_{20} с целью получения спиртов для защиты целевого продукта от дальнейших окислительных превращений предложено блокировать гидроксильные группы образующихся спиртов путем связывания их борной кислотой:



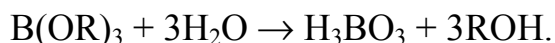
Предполагается, что борная кислота оказывает также каталитическое действие.

Предотвращение деструкции исходных алканов в процессе окисления достигается путем использования газа окислителя с пониженной концентрацией кислорода. Окисление проводится при 175°C в присутствии 5%-ной борной кислоты азото-кислородной смесью с содержанием кислорода 3,0–4,5 об. %. При этом выход спиртов составляет 50–60%.

При изучении процесса жидкофазного окисления в присутствии борной кислоты на индивидуальных углеводородах было показано, что при окислении образуются вторичные спирты преимущественно с тем же числом углеродных атомов, что и в исходных углеводородах.

Соотношение между скоростью образования спирта и скоростью его этерификации таково, что свободные спирты присутствуют в зоне реакции в минимальных количествах и последующие реакции их окисления идут с малыми скоростями.

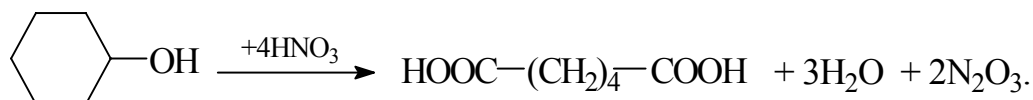
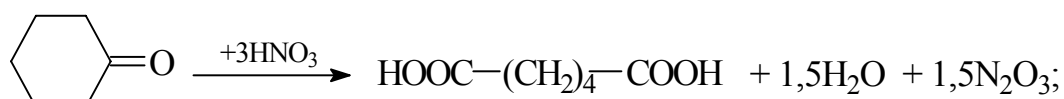
Борные эфиры отделяют от неокисленного алкана, гидролизуют водой, борную кислоту возвращают на окисление:



Из продуктов окисления циклоалканов главную практическую ценность представляют циклические спирты и кетоны и насыщенные дикарбоновые кислоты.

Окисление циклоалканов очень сходно с окислением алканов. Когда процесс проводят в газовой фазе, происходит глубокая деструкция цикла с образованием низших кислородсодержащих соединений, диоксида углерода и воды. При жидкофазном окислении воздухом в присутствии катализаторов (органические соли кобальта) реакцию можно остановить на промежуточной стадии образования спиртов и кетонов, не допуская существенного развития процессов деструктивного окисления. Основным условием для этого является небольшая степень конверсии углеводородов (10–20%), когда, например при 120–160°C, циклогексан окисляется с образованием смеси циклогексанола и циклогексанона с выходом 60–80%. Кроме того, окисление циклогексана проводят при более высокой температуре (160–180°C) в газофазном процессе.

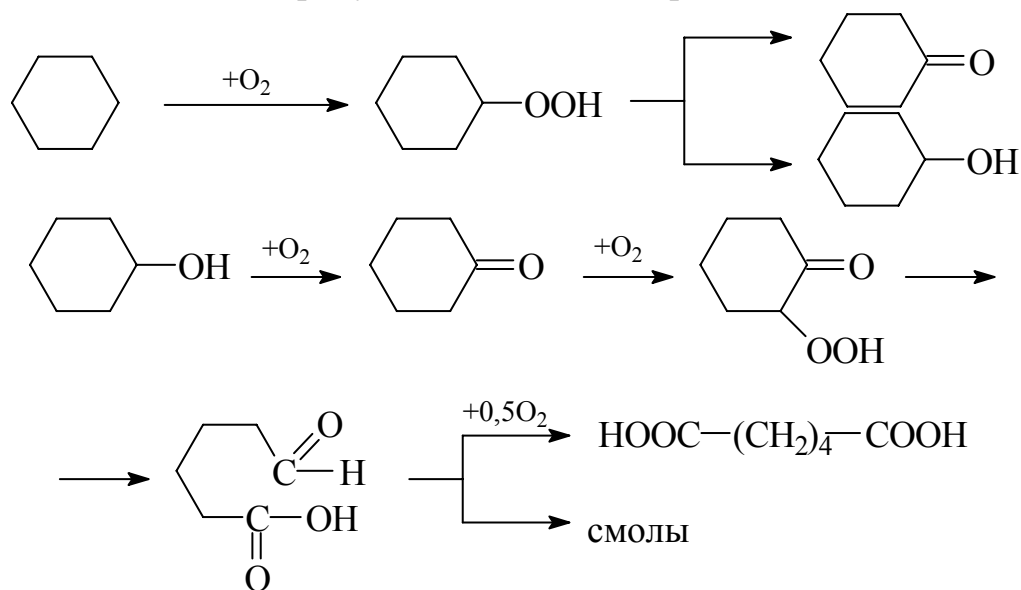
Окисление циклогексанона и циклогексанола можно проводить воздухом в растворе уксусной кислоты при 80–85°C на катализаторе из ацетатов кобальта и меди. Однако наибольшее применение нашло окисление 50–60%-ной азотной кислотой, и данный процесс является важнейшим примером использования этого окислителя в органическом синтезе, так как позволяет получить адипиновую кислоту с более высоким выходом. Реакция протекает при 60–80°C, а на заключительном этапе температуру повышают до 105°C под давлением 0,2–1,0 МПа в присутствии меднованадатного катализатора. Реакция окисления циклогексанола и циклогексанона протекает по следующим суммарным уравнениям:

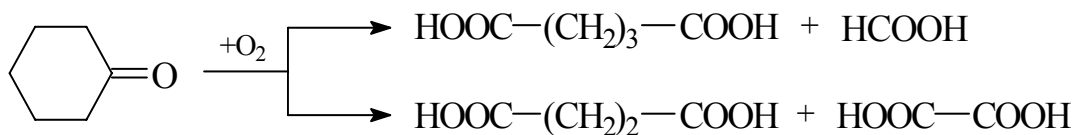


Процесс окисления циклогексана до адипиновой кислоты можно проводить в одну и две стадии. В мягких условиях реакции (использование уксусной кислоты как растворителя и катализ хлористым кобальтом) удастся получить адипиновую кислоту в одну стадию при окислении циклогексана, но выход ее не превышает 50%. Однако более целесообразным оказался двухстадийный процесс.

Сравнительные данные по жидкофазному и газофазному процессам при одинаковой степени конверсии циклогексана (5%) показывают, что при газофазном процессе значительно выше суммарный выход циклогексанона и циклогексанола (75–80% против 65–70%). Одновременно в несколько раз снижается время пребывания циклогексана в реакторе, что позволяет существенно интенсифицировать процесс. После отделения непревращенного циклогексана полученную смесь циклогексанона и циклогексанола либо разделяют на чистые компоненты, либо подвергают доокислению воздухом в уксусной кислоте или 50–60%-ной азотной кислотой. Обычно используют последний метод. Выход адипиновой кислоты при двухстадийном процессе составляет 80–90%, считая на превращенный циклогексан.

Окисление циклогексана протекает по радикально-цепной реакции с вырожденным разветвлением. Последовательность образования основных продуктов может быть представлена схемой:

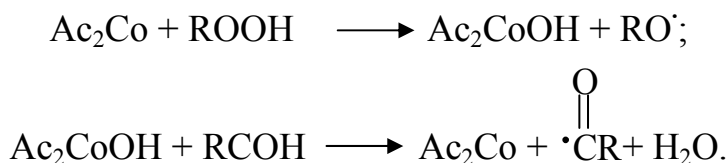




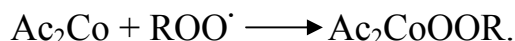
Кроме циклогексанона, циклогексанола и адипиновой кислоты, при окислении циклогексана образуется в небольших количествах глутаровая, янтарная, щавелевая, а также монокарбоновые кислоты, спирты, альдегиды, кетоны с меньшим числом углеродных атомов, чем в исходном сырье, и продукты поликонденсации карбонильных соединений (смолы).

Инициирование реакции окисления циклогексана может быть осуществлено различными методами: применением катализаторов – растворимых солей металлов переменной валентности (в основном, солей кобальта), и иницирующих добавок (бромистый водород, диоксид азота, циклогексанон), а также термически и фотохимически.

В случае применения кобальтового катализатора ион кобальта Co^{2+} окисляется гидропероксидом до Co^{3+} , а Co^{3+} восстанавливается альдегидом, спиртом или кетоном до Co^{2+} :



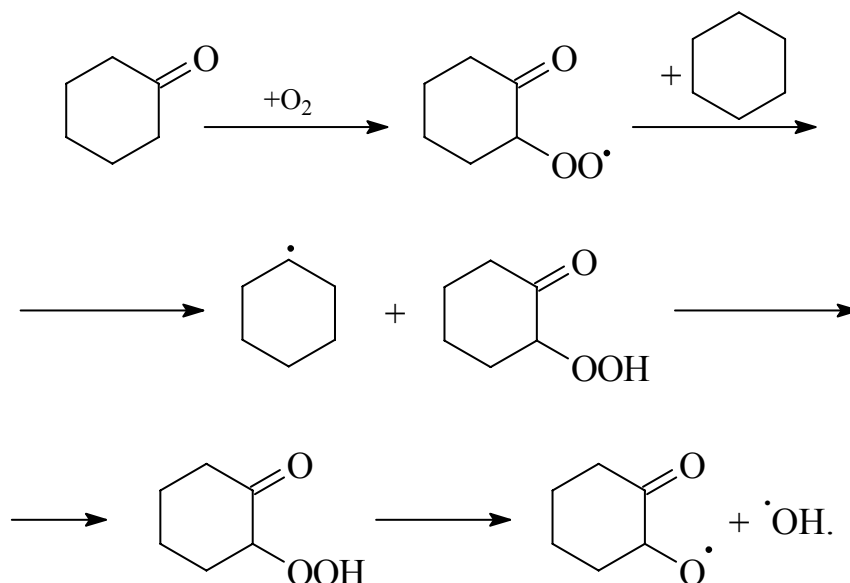
Обе реакции приводят к образованию свободных радикалов. Соли, в которых металл находится в двухвалентном состоянии, могут реагировать не только с молекулярными продуктами окисления, но и со свободными радикалами, приводя к их гибели, например:



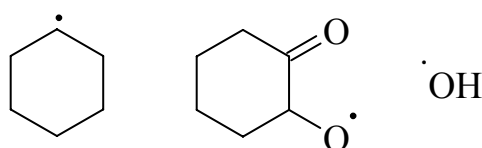
Таким образом, в процессе окисления циклогексана катализатор осуществляет иницирование, ингибирование и регулирование состава продуктов. Поэтому существует оптимальная концентрация катализатора: при меньшей концентрации катализатор с недостаточной скоростью иницирует процесс, а при большей – проявляются его ингибирующие свойства. Величина оптимальной концентрации зависит от условий процесса.

Из инициаторов наибольшее применение нашло использование циклогексанона. Его иницирующее действие обусловлено тем, что в результате взаимодействия циклогексана с радикалом

пероксида циклогексанона образуется соответствующий гидропероксид-агент, разветвляющий реакционную цепь, более активный, чем гидропероксид циклогексила:



Таким образом, в результате инициирования циклогексанона процесс окисления циклогексана и последующего распада гидропероксида циклогексанона образуется три новых радикала:



Они продолжают начальную и начинают две новые цепи окисления. Состав продуктов окисления зависит, в первую очередь, от кинетических факторов и связан с различной относительной скоростью образования циклогексанола и циклогексанона, с одной стороны, и скоростями дальнейших превращений этих соединений, с другой.

В промышленности чаще всего применяют более доступные окислители – это кислород и воздух; в некоторых случаях используют азотную кислоту, NO_2 и другие оксиды азота, озон, водяной пар. Если применение перечисленных окислителей не представляется возможным, используют пероксидные соединения, перманганат калия, соединения железа(III) и т. д.

Способ выделения продуктов реакции окисления определяется их агрегатным состоянием: жидкие вещества экстрагируют из реакционной массы подходящим растворителем, твердые – выделяют

фильтрованием. Кислоты, получаемые окислением в щелочной среде, выделяют подкислением реакционного раствора.

Окисление в жидкой фазе (по сравнению с газофазным) имеет следующие преимущества:

1) высокая скорость окислительных превращений при относительно низких температурах (100–250°C) и большая селективность;

2) легче (проще) поддерживать температурный режим процесса;

3) возможность использования концентрированных углеводородных смесей, что снижает взрывоопасность процесса;

4) меньше капитальные и энергетические затраты на производство единицы продукции.

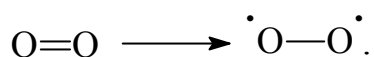
При осуществлении процессов окисления углеводородов концентрация кислорода в смеси с органическими соединениями должна быть вне пределов взрывоопасности. В частности, концентрация кислорода в отходящих газах при жидкофазном окислении органических соединений не должна превышать 4–5 об. %.

Процессы окисления являются весьма сложными, носят автоускоренный характер, связанный с распадом промежуточных продуктов (гидропероксидов, пероксидов) на свободные радикалы.

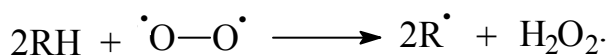
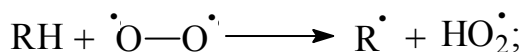
Взаимные превращения молекулярных продуктов и свободных радикалов обуславливают специфику окислительного процесса.

Согласно перекисной теории окисления Баха – Энглера и теории цепных реакций с вырожденным разветвлением, разработанной Н. Н. Семеновым, процесс окисления протекает по радикально-цепному механизму, включающему ряд стадий.

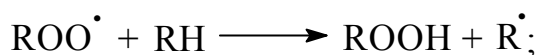
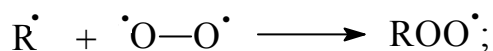
Активация молекулы кислорода происходит за счет разрыва в ней одной связи:

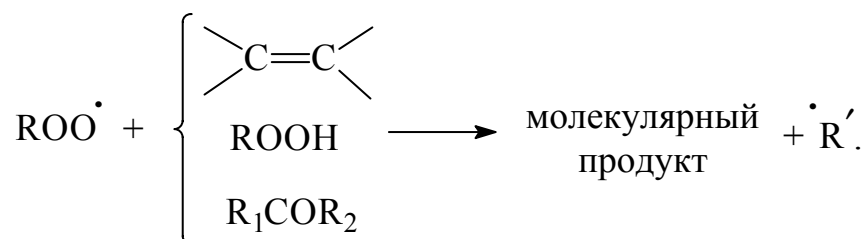


Зарождение цепи происходит в результате следующих реакций:

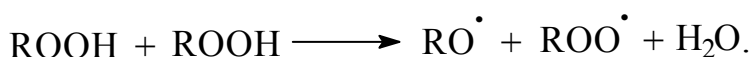
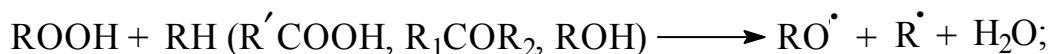
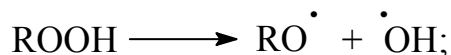


Реакции продолжения цепей:





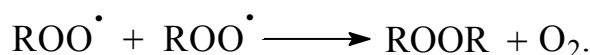
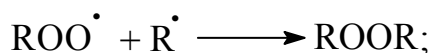
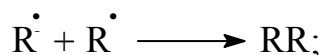
Реакции «вырожденного» разветвления цепей:



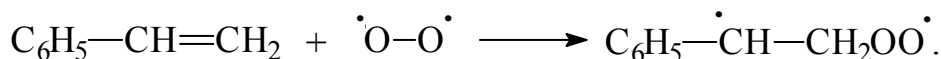
Реакция молекулярного распада гидропероксида:



Реакции обрыва цепи:



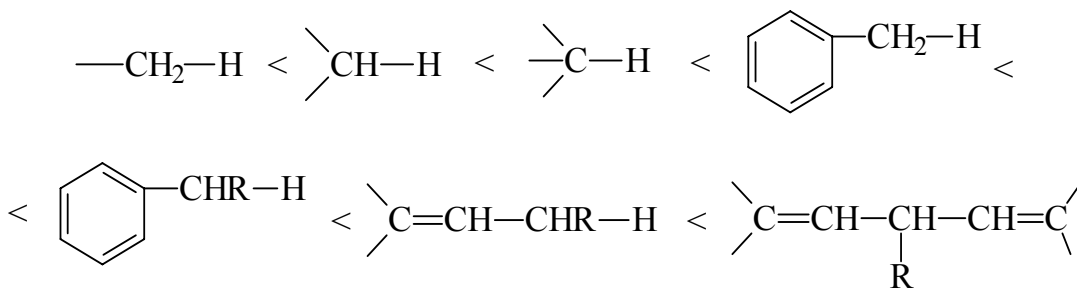
Для непредельных алканов образование радикалов осуществляется по реакции



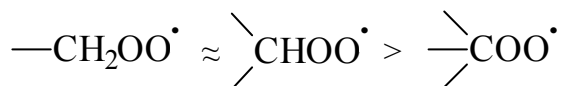
Энергия активации реакции образования гидропероксида (E) составляет 17–50 кДж/моль. Между величиной E и энергией связи R—H ($E_{\text{R—H}}$) существует линейная зависимость:

$$E = -113 + 0,45E_{\text{R—H}}.$$

Согласно уравнению, чем прочнее связь R—H , тем медленнее идет реакция образования гидропероксида, константа скорости которой на несколько порядков меньше константы скорости взаимодействия R^\bullet с кислородом. Поэтому концентрация радикалов ROO^\bullet в окисляющей среде в присутствии кислорода значительно превышает концентрацию радикалов R^\bullet , и скорость реакции продолжения цепей определяется скоростью реакции пероксильного радикала с углеводородом. Реакционная способность C—H -связи при атаке пероксильными радикалами возрастает в следующем ряду:

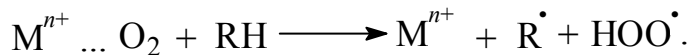
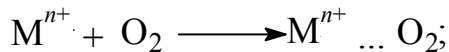


Активность пероксильных радикалов выражена слабо, но зависит от структуры остатка R:

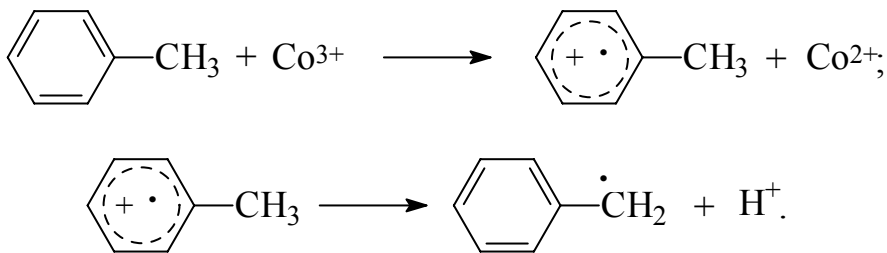


Соли и комплексы переходных металлов с переменной валентностью катализируют автоокисление углеводов и разложение соответствующих гидропероксидов.

Основную роль в зарождении цепи окисления в присутствии катализатора играет, по-видимому, активация кислорода:



Некоторые соединения переходных металлов являются очень сильными окислителями и тогда они могут реагировать с углеводородами по следующей схеме:



С ростом температуры различие в скоростях катализируемого и некатализируемого окисления уменьшается. При высоких температурах цепной процесс развивается и в отсутствие катализаторов.

Окисление углеводов в газовой фазе молекулярным кислородом происходит по радикально-цепному механизму с вырожденным разветвлением.

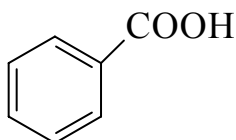
При газофазном окислении углеводородов выделяют две температурные области, различающиеся по механизму протекания процессов. В области температур 250–400°C окисление протекает как автокаталитическое с образованием гидропероксидов, спиртов карбонильных соединений. Окисление углеводородов при температуре выше 450°C характеризуется горячим воспламенением углеводородов (режим горения), основными продуктами являются CO_2 , H_2O , CO .

Лабораторная работа № 1

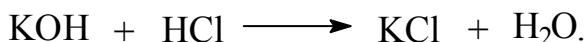
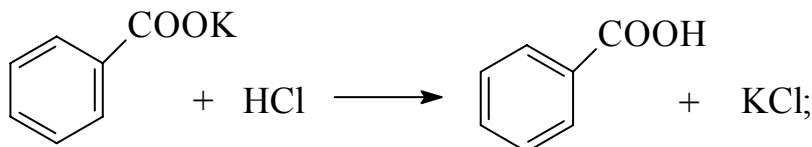
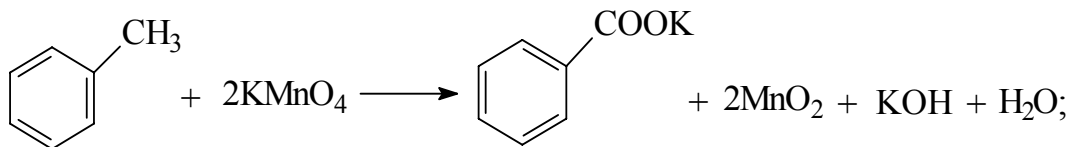
СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Цель работы: ознакомиться с методом получения бензойной кислоты окислением толуола.

Формула:



Основные реакции синтеза:



Бензойная кислота – кристаллическое вещество, труднорастворимое в холодной воде, хорошо растворимое в хлороформе, ацетоне, бензоле, четыреххлористом углероде, метиловом спирте; $t_{\text{пл}} = 122,3^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 250^\circ\text{C}$.

Применяется бензойная кислота в производстве красителей, пищевой промышленности (консервирующее средство), парфюмерии и др.

Оборудование, реактивы и материалы: круглодонная колба объемом 150 мл; обратный холодильник; водяная баня; чашка фарфоровая; воронка Бюхнера; толуол; перманганат калия;

соляная кислота; этиловый спирт или щавелевая кислота; вода; фильтровальная бумага; индикаторная бумага.

Методика выполнения работы. В круглодонную колбу объемом 150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 2,5 мл толуола, 3,2 г тонкоизмельченного перманганата калия и 75 мг воды и нагревают на кипящей водяной бане (или песочной бане) в течение 3 ч до обесцвечивания раствора. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько «кипелок». Если реакционная смесь остается окрашенной, обесцвечивания достигают прибавлением 0,5 мл этилового спирта или 0,25 г щавелевой кислоты при нагревании.

По окончании реакции и охлаждения отфильтровывают выпавший диоксид марганца на маленькой воронке Бюхнера и два раза промывают небольшим количеством горячей воды. Соединенный фильтрат выпаривают на водяной бане (или в чашке на песочной бане) до объема 15–20 мл. Снова отфильтровывают диоксид марганца и промывают один раз 5 мл горячей воды. Фильтрат – раствор бензойнокислого калия – действием разбавленной (1 : 1) соляной кислоты до кислой реакции по индикаторной бумаге переводят в свободную бензойную кислоту.

Выпавшую бензойную кислоту отсасывают на маленькой воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат. Выход бензойной кислоты ≈ 2 г.

Задание: определить выход, температуры плавления и кипения бензойной кислоты.

Лабораторная работа № 2 **СИНТЕЗ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Цель работы: ознакомиться с методами получения адипиновой кислоты окислением циклогексанола.

Формула:

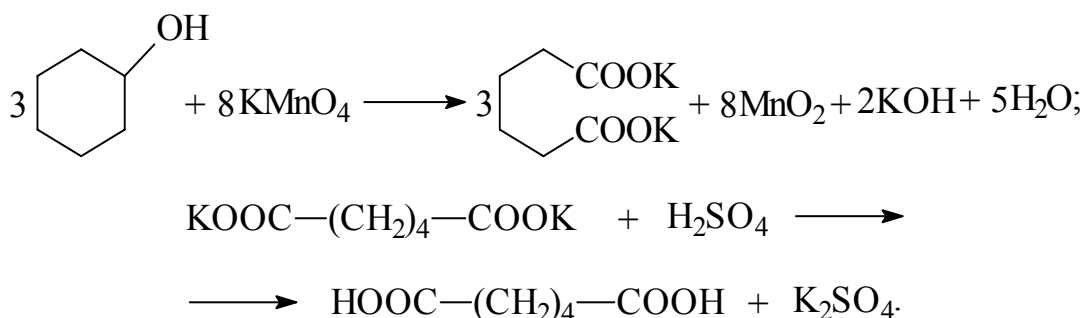


Адипиновая кислота – белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в спирте, горячей воде; $t_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 265^\circ\text{C}$ при давлении 100 мм рт. ст.

Применяется адипиновая кислота для получения пластификаторов и синтетических волокон.

Метод А

Основные реакции синтеза:



Оборудование, реактивы и материалы: трехгорлая колба; мешалка; термометр; водяная баня; воронка Бюхнера; циклогексано́л; перманганат калия; карбонат натрия; серная кислота; вода.

Методика выполнения работы. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и термометром, растворяют 10 г карбоната натрия в 50 мл воды. В полученный раствор вливают 5,3 мл циклогексанола и затем при перемешивании небольшими порциями вносят 22,5 г перманганата калия. Температуру реакционной массы поддерживают около 30°C, для чего колбу время от времени охлаждают на водяной бане. После завершения реакции диоксид марганца отфильтровывают и адипиновую кислоту осаждают прибавлением 10 мл концентрированной серной кислоты. Осадок отделяют, сушат и перекристаллизовывают из воды.

Выход адипиновой кислоты ≈ 5 г.

Метод В

Оборудование, реактивы и материалы: стеклянный стакан; водяная баня; воронка Бюхнера, циклогексано́л; 50%-ная азотная кислота; ванадат аммония; концентрированная азотная кислота; вода.

Методика выполнения работы. Работу выполнять под тягой! В маленьком стакане смешивают 0,032 моля 50%-ной азотной кислоты ($\rho_4^{20} = 1,32 \text{ г/см}^3$) и 0,1 г ванадата аммония и нагревают примерно до 90°C. При перемешивании добавляют 0,01 моля циклогексанола: сперва несколько капель для начала реакции, а затем остаток при охлаждении (примерно до 60°C). Спустя 30 мин охлаждают до 0°C, отсасывают, промывают ледяной водой и сушат.

Для очистки полученной кислоты ее перекристаллизовывают из концентрированной азотной кислоты и затем из воды.

Задание: определить потери и температуру плавления адипиновой кислоты.

Вопросы к защите лабораторных работ

1. Какие соединения получают по реакциям окисления?
2. Классификация окислительных агентов.
3. Основные группы реакций окисления.
4. Побочные реакции процесса окисления.
5. Селективность процесса окисления. Факторы, влияющие на селективность.
6. Какие реакции протекают при синтезе бензойной кислоты из толуола?
7. Как осуществляют очистку бензойной кислоты?

3. ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

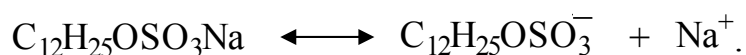
Поверхностно активные вещества (ПАВ) – дифильные соединения, содержащие в своем составе липофильный (маслорастворимый) углеводородный радикал и гидрофильную функциональную группу. Дифильное строение молекул ПАВ определяет их характерные коллоидные свойства: способность адсорбироваться на границе раздела фаз, снижая поверхностное (межфазное) натяжение, и ассоциировать в жидкой фазе с образованием мицелл различной структуры.

Гидрофобная часть молекулы ПАВ может быть линейной или разветвленной. Полярная группа, как правило, но не всегда, присоединена к концу алкильной цепи, которая содержит обычно от 8 до 18 атомов углерода. Степень разветвленности цепи, положение полярной группы и длина цепи – важнейшие параметры, определяющие физико-химические свойства ПАВ. Неполярные гидрофобные группы ПАВ могут быть насыщенными и ненасыщенными, включающими небольшие полярные группы с алифатическими радикалами.

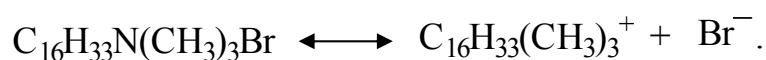
Функцию гидрофобной основы углеводородных ПАВ могут выполнять также алкилбензолы, алкилфенолы, остатки стероидных спиртов и кислот, полиоксипропиленовые блоки.

В зависимости от природы функциональной группы и ее способности к диссоциации на ионы различают: неионогенные (т. е. не диссоциирующие на ионы), анионные, катионные и амфолитные ПАВ.

При диссоциации анионные ПАВ образуют в воде поверхностно-активный анион и гидратированный катион, например катион щелочного металла или аммония:



У катионных ПАВ, наоборот, ответственность за поверхностную активность несет катион:



Амфотерные (амфолитные) ПАВ отличаются тем, что обладают двумя заряженными фрагментами в органической части молекулы. Амфолитные ПАВ могут существовать в виде трех различных структур в кислых и в основных системах и в изоэлектрической точке:



Здесь M^+ – катион щелочного металла; X^- – анион.

В зависимости от сырья, из которого получают ПАВ, их можно разделить на два класса: олеохимические и нефтехимические.

Олеохимические ПАВ производят из возобновляемого сырья, обычно из растительных масел. Для нефтехимических ПАВ сырьем являются продукты переработки нефти. Часто сырьем для ПАВ одновременно служат растительные масла и продукты нефтехимии. Этоксильированные жирные кислоты – один из многочисленных тому примеров.

Методы синтеза ПАВ в большинстве случаев основаны на последовательном проведении общеизвестных реакций органической химии. Выбор методов синтеза обусловлен не только простотой проведения реакции, но и возможностью получения более чистых продуктов. Требования к степени чистоты ПАВ определяются областями их применения.

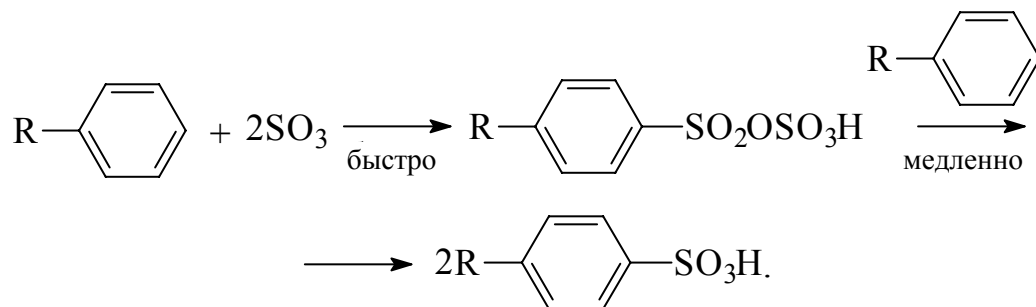
Анионные ПАВ (АПАВ). Это самый распространенный класс ПАВ. Главная причина их популярности – простота и низкая стоимость производства. Полярными группами в анионных ПАВ обычно служат карбоксилатные ($-\text{OCH}_2\text{COO}^-$), сульфатные ($-\text{OSO}_3^-$), сульфонатные ($-\text{SO}_3^-$) и фосфатные ($-\text{OPO}_3^{2-}$) группы. В качестве противоионов чаще всего выступают ионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} и различные протонированные алкиламины. Ионы натрия и калия усиливают растворимость ПАВ в воде, в то время как ионы кальция и магния способствуют увеличению растворимости ПАВ в масляной фазе. Протонированные амины и алканолламины обеспечивают растворимость ПАВ в обеих фазах.

Мыла составляют огромный класс АПАВ. Они производятся путем омыления природных масел и жиров. Обычно мылами

называют соли щелочных металлов карбоновых кислот, получаемые из животных жиров или растительных масел. Главный недостаток – чувствительность к жесткой воде, что и определило необходимость создания синтетических АПАВ.

Наиболее распространены среди синтетических анионных ПАВ алкилбензолсульфонаты. Они широко используются в моющих средствах бытового назначения, а также в самых разных отраслях промышленности. Их получают в процессе сульфирования алкилбензолов. В крупномасштабном синтезе в качестве сульфлирующего агента чаще всего используется триоксид серы, но возможно применение и других веществ, например серной кислоты, олеума, хлорсульфоновой или амидосульфоновой кислот.

Процесс получения алкилбензолсульфонатов состоит из нескольких стадий. На первой стадии процесса образуется сульфоновая кислота, которая медленно и самопроизвольно реагирует далее, образуя сульфоновую кислоту:



Здесь R – алкильная группа, обычно содержащая 12 атомов углерода.

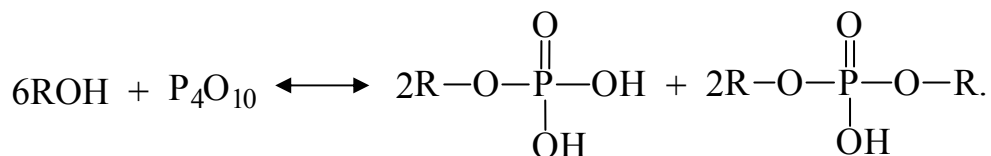
Затем сульфоновую кислоту нейтрализуют каустической содой, при этом образуется соль алкилбензолсульфоната. Ввиду большого объема алкильных заместителей образуются почти исключительно *n*-сульфо кислоты. Алкилбензолсульфонаты с разветвленной углеводородной цепочкой растворяются в воде лучше, чем алкилбензолсульфонаты с прямой цепочкой, но их моющие свойства хуже, а способность к биохимическому разложению ниже. Поэтому в настоящее время применяются преимущественно линейные производные.

При перемещении бензольного кольца к центру алкильной цепи моющее действие уменьшается, а растворимость в воде увеличивается. Такие соединения дают хорошую пену. Максимум моющего действия наблюдается при присоединении бензола к третичному атому углеорода алкильной цепи.

Другим типом сульфонатных ПАВ выступают сульфонаты алканов и α -олефинов. Сульфонаты алканов получают, как правило, по реакциям сульфохлорирования или сульфоокисления алканов диоксидом серы и кислородом при облучении ультрафиолетовым светом. Сульфонаты α -олефинов получают по реакции линейных α -олефинов с триоксидом серы. В результате образуется смесь алкенсульфонатов (60–70%), 3- и 4-гидроксилсульфонатов ($\approx 30\%$) и некоторого количества дисульфонатов и других веществ.

Сульфонатные ПАВ, получаемые сульфированием лигнина, нефтяных фракций, алкилнафталинов или других дешевых углеводородных фракций, находят широкое промышленное применение в качестве диспергаторов, эмульгаторов, деэмульгаторов, пеногасителей, смачивателей и т. д.

Фосфатсодержащие анионные ПАВ, например алкилфосфаты или этоксилированные алкилфосфаты, получают обработкой жирных спиртов или этоксилированных спиртов фосфорилирующим агентом. Обычно для этого используют пентаоксид фосфора P_4O_{10} . В результате реакции получается смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты, причем относительные доли этих веществ контролируются соотношением реагентов и количеством воды в реакционной смеси:



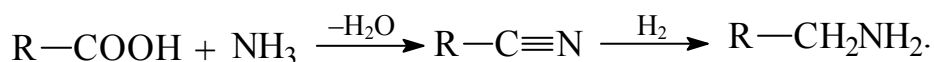
В качестве фосфорилирующего агента для производства алкилфосфатных ПАВ можно использовать оксихлорид фосфора $POCl_3$, при этом также образуется смесь моно- и диэфиров фосфорной кислоты.

Фосфатные ПАВ используются в металлообрабатывающей промышленности, а также в качестве эмульгаторов в составах композиций для защиты растений.

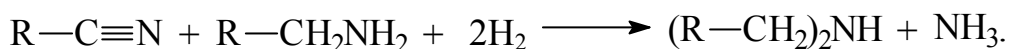
Катионные ПАВ (КПАВ). Большинство катионных ПАВ содержат атом азота, несущий положительный заряд, т. е. относятся к аминам или четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС). Наиболее важными катионными соединениями для использования в качестве ПАВ являются четвертичные соединения азота, так как они нечувствительны к изменениям pH. Так как амины проявляют

свойства ПАВ только в протонированном состоянии, то их нельзя использовать при высоких значениях pH.

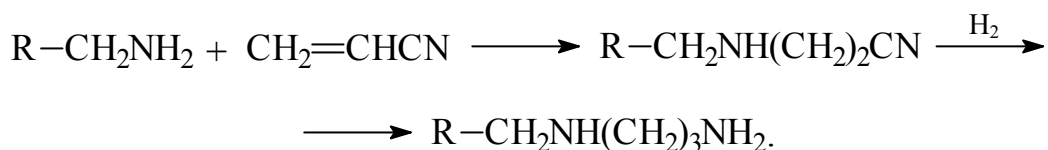
Синтез четвертичных аммониевых ПАВ проходит через образование нитрильных соединений. Жирная кислота реагирует с аммиаком при повышенной температуре, давая соответствующий нитрил. Эта стадия проходит через стадию образования промежуточного амида. Нитрил затем гидрируется до первичного амина в присутствии катализатора (кобальта или никеля):



Вторичные амины получают либо непосредственно из нитрила, либо в две стадии из первичного амина. В одностадийном процессе, который проходит, по-видимому, через образование промежуточного имина, аммиак для облегчения образования вторичного амина постоянно удаляют из реакционной смеси:



Первичные амины с помощью цианоэтилирования превращаются в длинноцепочечные 1,3-диамины:

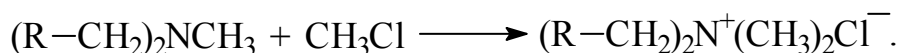


Первичные или вторичные длинноцепочечные амины можно метилировать и превращать в третичные амины, например по реакции с формальдегидом в восстановительных условиях:



В качестве алкилирующего агента для превращения первичных и вторичных аминов в третичные типа $R-CH_2N(CH_2CH_2OH)_2$ и $(R-CH_2)_2NCH_2CH_2OH$ можно также использовать этиленоксид.

ЧАС обычно получают из третичных аминов по реакции с подходящим алкилирующим агентом, например с хлористым или бромистым метилом или диметилсульфатом, причем выбор реагента определяет противоион ПАВ:



ЧАС со сложноэфирными группами представляют собой новый класс экологически безопасных ПАВ.

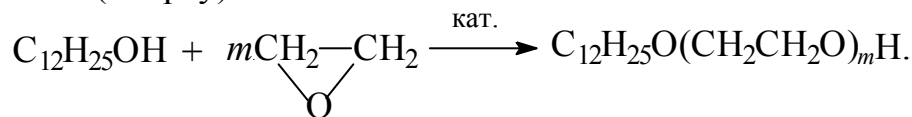
Азотсодержащие соединения составляют основную массу катионных ПАВ, но существуют также фосфониевые, сульфониевые и сульфооксониевые ПАВ.

Катионные ПАВ, как правило, несовместимы с анионными ПАВ. Они более токсичны для водной среды по сравнению с ПАВ других классов, так как устойчивы к гидролизу. Катионные ПАВ сильно адсорбируются на любых поверхностях, но их главное использование связано со способностью адсорбироваться на отрицательно заряженных поверхностях (металлы, минералы, пластики, волокна, клеточные мембраны и т. д.). Они применяются в качестве антикоррозионных агентов, диспергаторов, антистатических агентов, мягчителей, кондиционеров, бактерицидов.

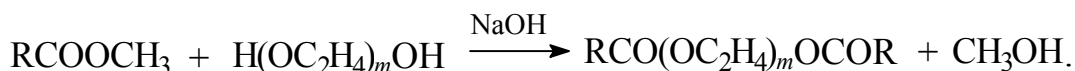
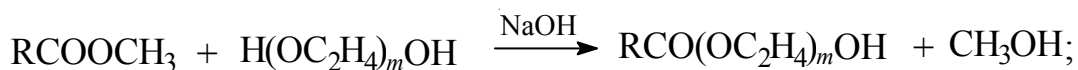
Неионогенные ПАВ (НПАВ). В качестве полярных групп содержат либо полиэфирные, либо полигидроксильные фрагменты. В подавляющем большинстве неионогенных ПАВ присутствуют оксиэтиленовые группы, получаемые полимеризацией этиленоксида. Наиболее распространены ПАВ с числом оксиэтиленовых звеньев в полярной цепи от 5 до 10. Этоксילирование обычно проводят в щелочных средах. Этоксילировать можно любое вещество, содержащее активный водород. Обычно в качестве исходных веществ для получения оксиэтиленовых НПАВ служат алифатические спирты, алкилфенолы, жирные кислоты и алифатические амины.

Наиболее важным типом НПАВ являются этоксилированные алифатические спирты. Они используются в составе жидких и порошкообразных моющих средств и широко применяются в промышленности. В частности, они используются в качестве стабилизаторов эмульсий типа «масло в воде».

Технология их промышленного получения основана на реакции присоединения окиси этилена, катализируемой кислотой или щелочью, к реакционноспособному гидроксилсодержащему соединению (спирту):



Также широко используются полиэтиленгликолевые эфиры алифатических кислот, которые получают непосредственной конденсацией кислот, их глицеридов, метиловых эфиров, хлорангидридов с полиэтиленгликолем. При этом в зависимости от условий реакции и соотношения реагентов могут преимущественно образовываться как моно-, так и диэфиры:



Многие типы НПАВ, помимо того, что используются как таковые, служат промежуточными продуктами для производства ПАВ других классов.

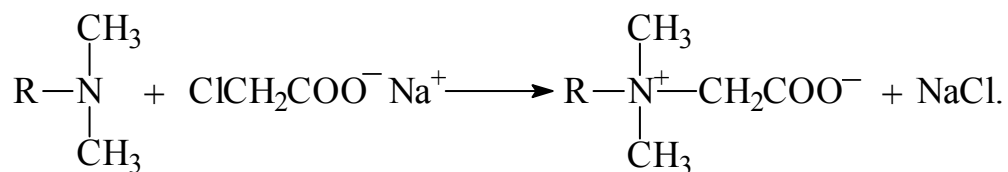
НПАВ, как правило, хорошо совместимы с ПАВ других классов, нечувствительны к жесткой воде, на их физико-химические свойства мало влияют электролиты. Физико-химические свойства этоксилированных соединений сильно зависят от температуры.

Амфолитные ПАВ. Заряды амфолитного ПАВ изменяют в зависимости от pH, при этом при переходе от кислых к щелочным pH изменяется тип ПАВ от катионного до анионного. Изменение заряда с изменением pH амфолитного ПАВ влияет на такие его свойства, как пенообразующая и смачивающая способности, моющее действие.

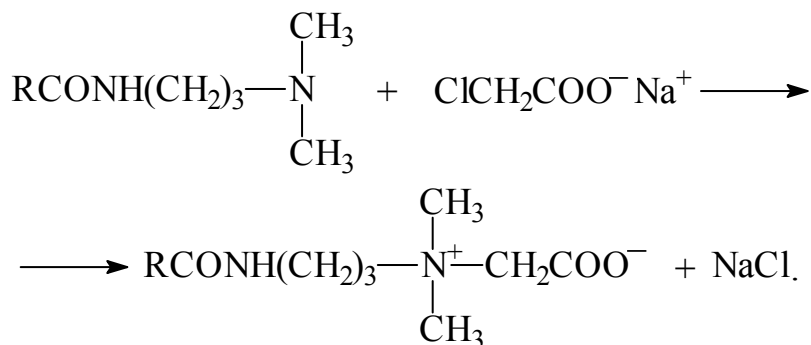
При некоторых значениях pH, называемых изоэлектрической точкой, молекулы амфолитных ПАВ существуют как диполярные сбалансированные ионы.

Значение pH изоэлектрической точки может колебаться в широком интервале в зависимости от константы ионизации амфолитного ПАВ. В изоэлектрической точке заряды равны и молекула амфолитного ПАВ представляет собой цвиттерион, а физико-химические свойства аналогичны свойствам неионогенных ПАВ. Ниже и выше изоэлектрической точки происходит постепенный сдвиг к катионному или анионному характеру ПАВ соответственно. Типичными представителями амфолитных ПАВ являются N-алкилпроизводные простых аминокислот (например, глицина ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), бетаина ($((\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{COOH})$), аминопропионовой кислоты ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)). Такие ПАВ получают не из аминокислот, а по реакции длинноцепочечных аминов с хлорацетатом натрия или с производными акриловой кислоты, при этом образуются структуры с одним или двумя атомами углерода соответственно между азотом и карбоксилатной группой.

Схема реакции получения производного бетаина из алкилдитиламина и монохлорацетата:



Производные амидобетаина получают аналогично исходя из амидоамина:



Амфолитные ПАВ – это самый небольшой класс ПАВ (редко используются ввиду высокой стоимости), совместимы со всеми другими типами ПАВ, нечувствительны к жесткой воде, стабильны в кислой и щелочной средах.

Амфолитные ПАВ характеризуются очень хорошими дерматологическими свойствами, не раздражают глаза и поэтому часто используются в составе шампуней и косметических средств. Поскольку суммарный заряд молекул таких ПАВ равен нулю, они, как и неионогенные ПАВ, не теряют своих свойств в композициях с высоким содержанием электролита. Традиционно они применяются в составе щелочных чистящих средств.

Лабораторная работа № 3 **ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИРНЫХ** **КИСЛОТ И КАНИФОЛИ**

Цель работы: изучить реакции омыления синтетических жирных кислот и канифоли.

Оборудование, реактивы и материалы: химический стакан; механическая мешалка; термометр; технические жирные кислоты (или канифоль); гидроксид калия; дистиллированная вода.

Методика выполнения работы. Омыление технических образцов синтетических жирных кислот (СЖК) и канифоли проводят нагреванием в водном растворе щелочи. Количество кислот берут с таким расчетом, чтобы получить ≈15%-ный раствор мыла.

Нужное количество щелочи рассчитывают по кислотному числу СЖК (кислотное число – количество щелочи КОН в миллиграммах, необходимое для омыления 1 г продукта). Для обеспечения некоторой избыточной щелочности, требуемой для предотвращения гидролиза мыла, навеску щелочи увеличивают на 0,5–1,0% от расчетного количества. Омыление проводят на водяной бане в химическом стакане вместимостью 1 л, снабженном мешалкой.

Чтобы получить 500 г 15%-ного раствора мыла СЖК, в стакан помещают навеску щелочи, не содержащей карбонат, необходимую для омыления 75 г СЖК (с 1%-ным избытком). Навеску растворяют в 425 мл дистиллированной воды, раствор нагревают до 60–70°C. В горячий раствор щелочи небольшими порциями вносят взятую навеску СЖК. После внесения всего количества СЖК нагревание продолжают в течение 1,5 ч при 60–70°C и перемешивании.

Аналогичным образом омыляют канифоль. Процесс проводят при температуре 90°C в течение 3 ч.

Задание: определить выход мыла и проанализировать его состав.

Лабораторная работа № 4 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА В КАТИОННЫХ ПАВ**

Цель работы: определить содержание основного вещества в катионных ПАВ.

Оценку содержания основного вещества в препаратах катионного ПАВ проводят несколькими способами, например элементарным анализом, аргентометрическим титрованием хлоридов и бромидов, двухфазным титрованием стандартным раствором анионного ПАВ или йодометрическим титрованием непрореагировавшего с катионным ПАВ избытка бихромата калия.

Оборудование, реактивы и материалы: стакан вместимостью 150 мл; бихромат калия; йодид калия; серная кислота; тиосульфат натрия; 1%-ный раствор крахмала; исследуемый образец катионного ПАВ; мембранный фильтр.

Методика выполнения работы. 1 г препарата КПАВ растворяют в 0,5 л дистиллированной воды. К 100 мл полученного раствора добавляют 25 мл 0,033 М $K_2Cr_2O_7$ и спустя 2 ч отфильтровывают выпавший осадок через крупнопористый мембранный

фильтр, промывая его холодной водой. В прозрачном фильтрате определяют избыток непрореагировавшего бихромата калия. Для этого вносят в раствор 5 г KI, 10 мл H₂SO₄, (1 : 3) и через 10 мин титруют 0,1 М раствором Na₂S₂O₃ до соломенно-желтого цвета. Перед окончанием титрования добавляют 2 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют до исчезновения синей окраски.

Содержание основного вещества в КПАВ (X, %) вычисляют по формуле

$$X = \left[\frac{(a - b) N A 0,333}{n} \right] 100,$$

где *a* – объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование контрольного опыта, мл; *b* – объем тиосульфата, пошедшего на титрование пробы, мл; *N* – молярность раствора КПАВ; *A* – молекулярная масса КПАВ; 0,333 – коэффициент для расчета величины эквивалента КПАВ; *n* – навеска КПАВ, г.

Задание: определить содержание основного вещества в образце КПАВ.

Лабораторная работа № 5 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА** **В АНИОННЫХ ПАВ**

Цель работы: определить содержание основного вещества в анионных ПАВ.

Оборудование, реактивы и материалы: коническая колба вместимостью 100 мл; обратный холодильник; водяная баня; образец АПАВ; серная кислота; 1 М водный раствор щелочи (NaOH); фенолфталеин.

Методика выполнения работы. Для определения основного вещества в препаратах анионных ПАВ используют в основном титрометрический метод. Так, для определения основного вещества в додецилсульфате натрия рекомендуют следующую методику.

Навеску АПАВ (5 г) взвешивают на аналитических весах в конической колбе вместимостью 100 мл. В колбу добавляют 25 мл 1 М H₂SO₄ и нагревают 3,5 ч на кипящей водяной бане с обратным холодильником. В первые 5–10 мин необходимо следить, чтобы продукт не перегревался и не было выбросов. После окончания нагрева колбу охлаждают, промывают внутреннюю поверхность

холодильника 30 мл этанола, затем промывают нижнюю часть холодильника и шлиф колбы 20 мл дистиллированной воды и титруют 1 М NaOH по индикатору фенолфталеину. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях.

Содержание основного вещества в АПАВ (X , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{28,84(V_1 - V_2)M}{n},$$

где V_1 , V_2 – объем 1 М NaOH, израсходованного на титрование образца и контрольного опыта соответственно, мл; M – концентрация стандартного раствора NaOH, М; n – масса навески, г.

Задание: определить содержание основного вещества в АПАВ.

Лабораторная работа № 6 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ,** **УСТОЙЧИВОСТИ ПЕНЫ** **И СМАЧИВАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПАВ**

Цель работы: определить основные свойства ПАВ.

Оборудование, реактивы и материалы: мерный цилиндр объемом 1000 см³; образец ПАВ; дистиллированная вода.

Методика выполнения работы.

1. В мерный цилиндр на 1000 см³ с притертой пробкой наливают 100 мл дистиллированной воды и добавляют активное вещество в таком количестве, чтобы концентрация его была 0,25 мас. %. Встряхивая, взбивают пену и определяют ее объем V_0 . Затем определяют объем пены V_5 через 5 мин. Отношение V_0 / V_5 характеризует устойчивость пены.

2. Для определения смачивающего действия готовят несколько растворов с разной концентрацией активного вещества. На их поверхности кладут кружки диаметром 30 мм, вырезанные из чистой плотной хлопчатобумажной ткани, и измеряют время, в течение которого они тонут в растворе. Смачивающее действие характеризуется концентрацией активного вещества (г/л), при которой хлопчатобумажный лоскут тонет за 120 с.

Задание: определить и сравнить пенообразующую способность нескольких образцов ПАВ; найти их смачивающее действие.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотным числом (КЧ) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Ход определения кислотного числа. В две чистые сухие плоскодонные колбы из термостойкого стекла объемом 100 мл помещают по 0,2–0,3 г анализируемого вещества (взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0001 г). В колбы приливают по 15 мл этилового спирта, добавляют 3–4 капли индикатора (0,1%-ный спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 н. спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 мл этилового спирта без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число (мг/г) рассчитывают по формуле

$$\text{КЧ} = \frac{(V - V_0) C_{\text{КОН}} M_{\text{КОН}}}{g},$$

где V – объем раствора КОН, пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл; V_0 – объем раствора КОН, израсходованный в холостом опыте, мл; $C_{\text{КОН}}$ – нормальная концентрация раствора КОН, моль-экв./л; $M_{\text{КОН}}$ – молярная масса КОН, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

Найденное кислотное число сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО ЧИСЛА

Эфирным числом (ЭЧ) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления сложноэфирных групп в 1 г анализируемого вещества.

Ход определения эфирного числа. Эфирное число определяют в тех же пробах, что и кислотное. В колбы после определения кислотного числа приливают дополнительно по 25 мл 0,1 н. водного раствора гидроксида калия, присоединяют к колбам обратные холодильники, нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч.

После охлаждения колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 н. соляной кислотой. Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт.

По данным обратного титрования определяют эфирное число (мг/г):

$$\text{ЭЧ} = \frac{(V_0 - V) C_{\text{HCl}} M_{\text{KOH}}}{g},$$

где V_0 – объем раствора HCl, израсходованный в холостом опыте, мл; V – объем раствора HCl, пошедший на титрование пробы анализируемого вещества, мл; C_{HCl} – нормальная концентрация раствора HCl, моль-экв./л; M_{KOH} – молярная масса KOH, г/моль; g – навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, вычисленным для данного вещества.

Лабораторная работа № 9 **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЙОДНОГО ЧИСЛА**

Йодным числом (ИЧ) называют количество граммов йода, присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что весь йод идет на реакцию присоединения по кратным связям и на каждую двойную связь расходуется 1 моль йода.

Ход определения йодного числа. Навеску испытуемого продукта помещают на заранее взвешенное на аналитических весах предметное стекло и вновь взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемого вещества, которая должна находиться в пределах 0,2–0,4 г. Предметное стекло с веществом переносят в плоскодонную колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее наливают 15 мл этилового спирта. Затем в колбу из бюретки приливают 25 мл 0,2 н. спиртового раствора йода и 150 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между йодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой и тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают еще 5 мин. Затем омывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 25 мл 0,1 н. раствора йодида калия и содержимое колбы оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем

прибавляют 1 мл свежеприготовленного 0,5%-ного водного раствора крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта.

Йодное число ($\text{г I}_2/100 \text{ г}$) определяют по формуле

$$\text{ИЧ} = \frac{(V_0 - V) C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} f_{\text{I}_2} M_{\text{I}_2}}{10g},$$

где V_0 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в холостом опыте, мл; V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в целевом опыте, мл; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – нормальная концентрация водного раствора тиосульфата натрия, моль-экв./л; f_{I_2} – фактор эквивалентности молекулярного йода; M_{I_2} – молярная масса молекулярного йода, г/моль; g – масса навески испытуемого вещества, г.

Определение проводят не менее двух раз, за йодное число принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАПЛЕПАДЕНИЯ ПО МЕТОДУ УББЕЛОДЕ

Температурой каплепадения называют температуру, при которой капля полимера отделяется от равномерно нагретой массы исследуемого вещества под действием силы тяжести. Температуру каплепадения определяют на приборе Уббеллоде.

Прибор состоит из термометра, ртутный шарик которого опущен в склянку с отверстием в дне. Склянка прикрепляется к термометру с помощью металлической гильзы. Термометр со склянкой закрепляют в пробирке так, чтобы между дном пробирки и склянкой оставался некоторый промежуток. Пробирку закрепляют в колбе с глицерином для равномерного нагрева. Перед определением склянку вынимают из гильзы, ставят на стекло и вливают в нее расплавленный полимер. В расплавленный полимер помещают термометр и склянку закрепляют в обойме гильзы. После застывания полимера собирают прибор и нагревают, увеличивая температуру со скоростью 1°C в минуту. Температуру, при которой капля расплавленного полимера проходит через отверстие в дне склянки и падает на дно пробирки, считают температурой каплепадения.

Этот метод применим для полимеров только относительно небольшой молекулярной массы (до 10 000).

Вопросы для подготовки к занятию

1. Какие вещества называют поверхностно-активными?
2. На какие группы делятся поверхностно-активные вещества?
3. Как влияет на моющее действие и растворимость в воде строение молекулы алкилбензолсульфоната?
4. В чем состоит отличие в омылении синтетических жирных кислот и канифоли?
5. От каких соединений очищают неионогенные ПАВ?
6. Как определяют сухой остаток в образце ПАВ?
7. Какими методами определяют содержание основного вещества в катионном и анионном ПАВ?
8. Как оценивают смачивающее действие ПАВ?
9. Какой параметр можно использовать для оценки устойчивости пены?

4. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Высокомолекулярные соединения (полимеры) состоят из больших молекул, молекулярная масса которых превышает несколько тысяч, а иногда может достигать многих миллионов. Молекулы таких соединений состоят из многократно повторяющихся структурных единиц (звеньев), соединенных между собой ковалентными связями.

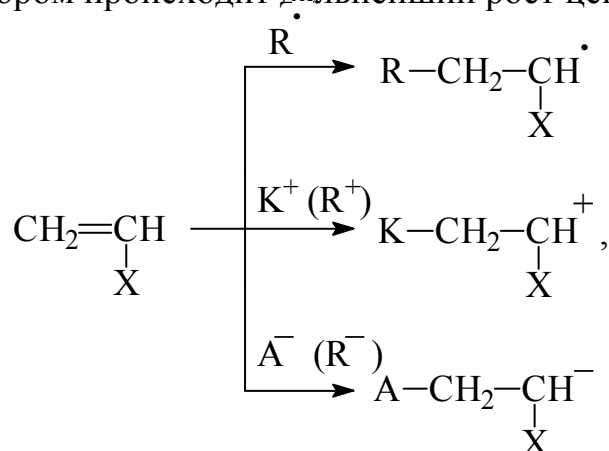
Количество повторяющихся (мономерных, элементарных) звеньев (x) в макромолекуле определяет молекулярную массу полимера. Величина x называется степенью полимеризации. В том случае когда x имеет сравнительно небольшую величину, продукты полимеризации называют олигомерами. Между ними и полимерами нельзя провести границу, но верхним пределом для олигомеров можно считать такую их молекулярную массу, при которой начинают проявляться свойства, присущие только полимерам, например высокоэластическая деформация.

В основе синтеза полимеров лежат реакции полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация – процесс синтеза полимеров, протекающий путем последовательного присоединения низкомолекулярных веществ (мономеров) к активному центру макромолекулы за счет раскрытия кратных связей или циклов без выделения каких-либо побочных продуктов. В связи с этим элементный состав полимера и мономера совпадают. Характерным для процесса полимеризации является цепной механизм реакции, включающий ряд последовательных стадий: зарождение цепи, рост цепи и/или обрыв цепи. Молекулярная масса полимера равна сумме молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию.

В зависимости от природы первичных активных центров цепные реакции подразделяют на радикальные и ионные. В соответствии с этим растущие полимерные цепи представляют собой макрорадикалы, макрокатионы и макроанионы. Растущие цепи

таких типов возникают в результате присоединения активного агента (инициатора, катализатора) к непредельному мономеру с образованием продукта присоединения – вторичного активного центра, на котором происходит дальнейший рост цепи:



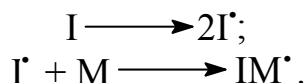
где R^\bullet , $\text{K}^+(\text{R}^+)$, $\text{A}^-(\text{R}^-)$ – соответственно радикальный, катионный и анионный первичные активные (реакционные) центры.

Радикальная полимеризация. Активным центром являются свободные радикалы. Для инициирования реакции необходимо, чтобы в системе осуществилось получение свободных радикалов в результате теплового воздействия (термолиз), светового (фотолиз) или радиоактивного облучения (радиолиз), химическими инициаторами (химическое инициирование) и др.

На практике чаще всего применяют химическое инициирование, которое осуществляется специально вводимыми в систему легко распадающимися на радикалы веществами – инициаторами. Наиболее распространены среди них пероксиды, гидропероксиды, азо- и диазосоединения, ацилпероксиды. Распад этих соединений на радикалы может быть осуществлен различными способами, включая нагревание, фотохимическое разложение и др.

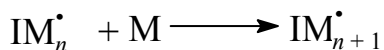
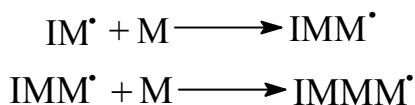
Процесс радикальной полимеризации может быть представлен в виде следующей схемы:

1) стадия инициирования цепи, включающая в себя разложение молекулы инициатора (I) с образованием активного центра и его взаимодействия с молекулой мономера (M) с переносом активного центра на мономер:

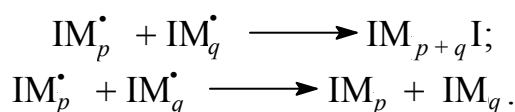


2) стадия роста цепи происходит в результате присоединения молекул мономера к активному центру по реакциям с относительно

небольшой энергией активации ($E_p \approx 30\text{--}40$ кДж/моль) с образованием активного центра на конце цепи:

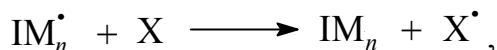


3) стадия обрыва цепи с образованием неактивных макромолекул происходит вследствие исчезновения активного центра на них. Такой обрыв кинетической цепи в отсутствие ингибиторов протекает по реакциям рекомбинации и/или диспропорционирования макрорадикалов:



Энергия активации реакции рекомбинации меньше, чем при реакции диспропорционирования.

Обрыв физической цепи роста макромолекулы, также приводящий к неактивным макрорадикалам, происходит за счет реакций передачи цепи на мономер, полимер, растворитель, примеси и т. п. В общем виде эти реакции могут быть описаны уравнением



где X – мономер, полимер, растворитель и т. п.

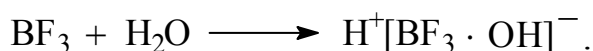
В реакциях радикальной полимеризации способно участвовать абсолютное большинство выпускаемых промышленностью мономеров этиленового ряда, а также бутадиен и его производные (изопрен, хлоропрен). Активность мономеров в этих реакциях существенно зависит от природы заместителей при атомах углерода.

Ионная полимеризация. Инициаторами ионной полимеризации могут быть свободные ионы, контактные или сольватированные ионные пары, комплексы. Внедрение мономера в растущую полимерную цепь осуществляется между заряженными концами растущей макроцепи и противоионом. В зависимости от знака заряда на конце растущей цепи различают катионную и анионную полимеризацию.

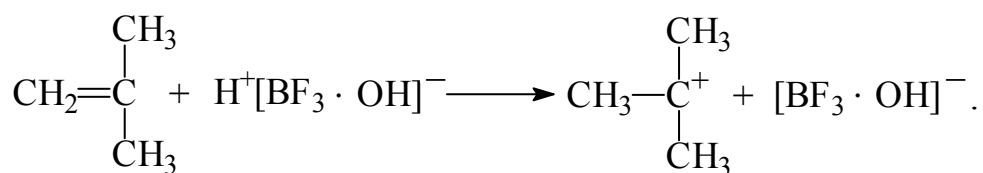
Катионная полимеризация. Катионную полимеризацию иницируют катионами, образующимися при взаимодействии протонных кислот (серной, хлорной и т. д.), кислот Льюиса (BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlBr_3) с сокатализаторами – водой, спиртами, галоген-

налкилами и др. Катионные катализаторы представляют собой чаще всего поляризованные молекулы или ионные пары. Катионная полимеризация очень чувствительна к условиям протекания процесса.

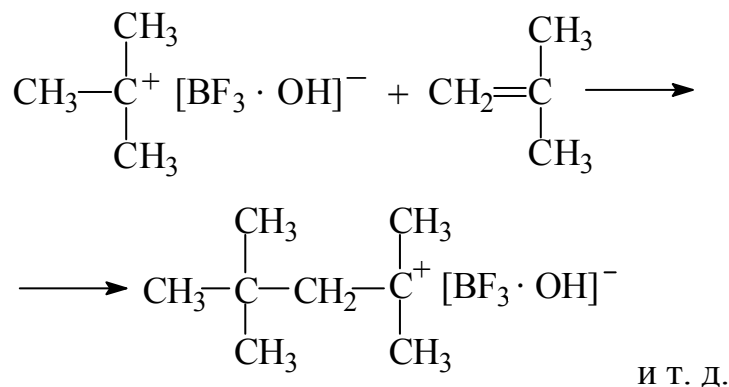
Примером процесса катионной полимеризации может служить полимеризация изобутилена под действием BF_3 . На начальной стадии процесса происходит образование комплексного соединения катализатора и сокатализатора, обладающего свойствами сильной кислоты:



На стадии инициирования протон присоединяется к молекуле мономера с образованием ионной пары:



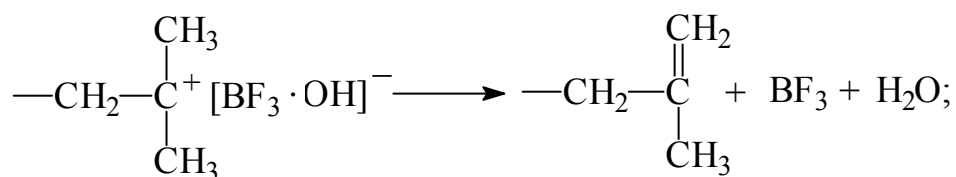
Образовавшаяся ионная пара реагирует со следующей молекулой мономера, что соответствует стадии роста цепи:



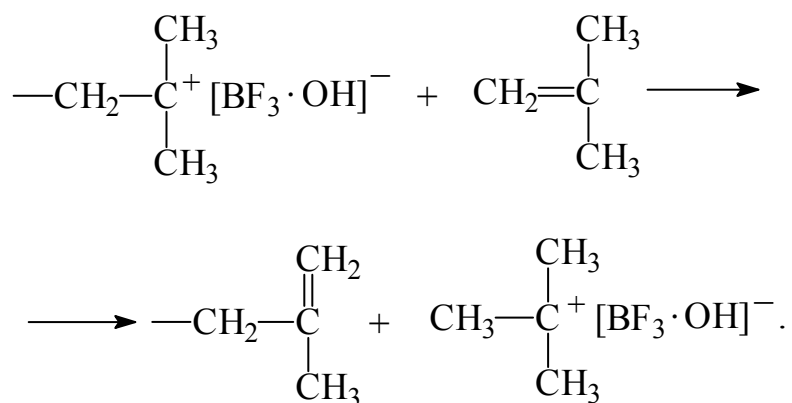
Таким образом, на конце растущей цепи всегда находится карбокатион с противоионом.

Обрыв цепи путем рекомбинации одноименно заряженных ионов невозможен. Он осуществляется в результате:

1) перехода протона:



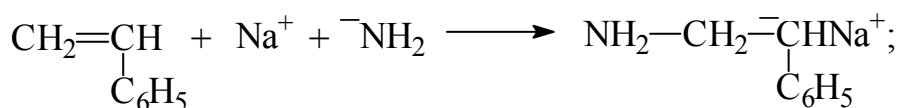
2) передачи цепи на мономер:



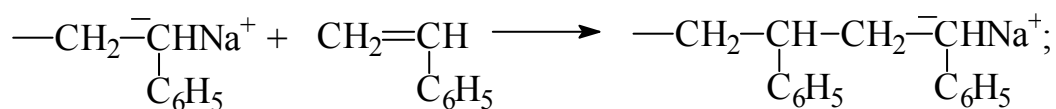
Анионная полимеризация. Образование макромолекул происходит под действием иона, который заряжен отрицательно.

В качестве иницирующих агентов используют вещества, легко отдающие электрон, – щелочные металлы, их алкилы, гидриды, амиды, а также различные основания. Полимеризация стирола в среде жидкого аммиака в присутствии амида натрия протекает по следующей схеме:

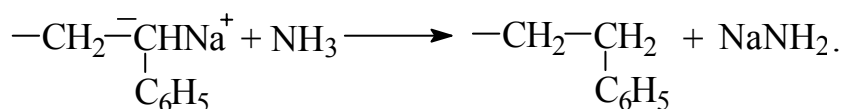
1) иницирование:



2) рост цепи:



3) передача цепи на растворитель:



Отрицательный заряд карбаниона и положительно заряженный противоион перемещаются вдоль цепи, а каждая молекула мономера внедряется между этими зарядами. В результате получается макромолекула с регулярным чередованием звеньев. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит обычно путем ее передачи на растворитель или мономер. Если анионную полимеризацию ненасыщенных углеводородов проводить в условиях, при которых исключается обрыв цепи, то ее рост может продолжаться

практически до полного израсходования всего мономера, причем на конце полимерных цепей будет сохраняться активный анионный центр, способный к дальнейшей реакции полимеризации (например, при добавлении в реакционную смесь новых порций мономера). При этом происходит выравнивание размеров отдельных макромолекул и образование монодисперсных полимеров. Такие устойчивые макроанионы называют «живущими» полимерами. Они образуются в растворителях, не способных к реакциям передачи цепи (тетрагидрофуран, диоксан, 1,2-диметоксиэтан). При получении «живущих» полимеров обрыв цепи по окончании реакции роста осуществляется искусственным путем – введением в реакционную массу обрывателей цепи (спирт, вода и др.).

Поликонденсация – процессы образования высокомолекулярных соединений за счет взаимодействия би- или полифункциональных мономеров, сопровождающиеся одновременным выделением какого-либо низкомолекулярного продукта (вода, галогеноводород, аммиак, спирт и др.). Строение элементарного звена таких полимеров отличается от строения исходных мономеров. Низкомолекулярный продукт часто имеет реакционную способность, сравнимую с реакционной способностью одного из мономеров. Это приводит к обратимости реакции. Молекулярная масса полимера меньше суммы молекулярных масс мономеров, вступивших в реакцию поликонденсации, на суммарную массу побочных продуктов.

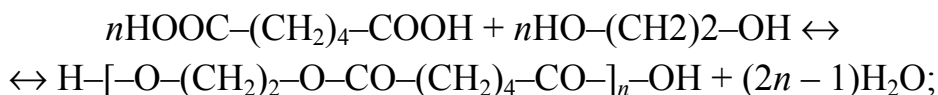
Реакции поликонденсации бывают следующих типов:

1) гомополиконденсации – в реакцию вступают соединения с двумя одинаковыми реакционноспособными группами. Например, реакция поликонденсации аминокислот с получением полиамидов:



2) гетерополиконденсации – в реакцию вступают мономеры двух разных типов, каждый из которых содержит две (или более) одинаковые функциональные группы, способные реагировать с реакционноспособными группами другого мономера.

Например, поликонденсация дикарбоновых кислот с гликолями с получением полиэфиров:



3) сополиконденсации – происходит в том случае, когда кроме мономера или мономеров, необходимых для проведения гомопо-

ликонденсации или гетерополиконденсации, в реакцию вводят еще хотя бы один мономер.

Если все используемые мономеры имеют функциональность, равную двум (т. е. содержат две функциональные реакционноспособные группы), то образуются линейные полимеры – проходит линейная поликонденсация. Если хотя бы один из мономеров имеет функциональность более двух, то происходит трехмерная поликонденсация, приводящая к получению разветвленных или сетчатых полимеров.

При поликонденсации растущая цепь полимера после каждого акта присоединения остается устойчивым соединением, процесс образования полимера протекает ступенями, молекулярная масса нарастает постепенно. Размер молекулы увеличивается с относительно низкой скоростью: сначала из мономера образуется димер, затем тример, тетрамер и т. д., которые реагируют друг с другом до полимера. Образование полимера происходит на стадии очень высокой степени завершения реакции (более 98%), выход и молекулярная масса полимера зависят от продолжительности реакции. Исходные и полученные в результате поликонденсации молекулы устойчивы и могут быть выделены.

Благодаря стадийности реакции поликонденсации молекулярная масса продуктов непрерывно увеличивается и мономер исчезает задолго до образования полимера с молекулярной массой более 5000–10 000. В большинстве реакций поликонденсации остается не более 1% исходного мономера к моменту образования полимера.

При линейной поликонденсации двух мономеров для получения максимально возможной высокой молекулярной массы полимера необходимо соблюдать равенство концентраций исходных компонентов. Увеличение концентрации одного из них резко снижает степень поликонденсации, так как функциональные группы избыточного мономера действуют как ингибиторы и останавливают реакцию на ранних стадиях, т. е. до образования полимера.

При проведении поликонденсации важно знать зависимость скорости реакции от различных факторов, зависимость степени поликонденсации от глубины превращения мономера, соотношения мономеров в смеси и другие причины прекращения роста молекулярной массы полимера.

Средняя степень поликонденсации образующегося полимера выражается уравнением

$$\overline{P}_n = \frac{c_0}{c} = \frac{1}{1-x} = \text{const} + kc_0t,$$

где c_0 – начальная концентрация функциональных групп; c – текущая концентрация функциональных групп; x – степень завершения реакции; k – константа скорости реакции; t – время реакции.

Как видно из уравнения, степень поликонденсации линейно растет со временем реакции. Высокомолекулярные продукты могут быть получены при степенях превращения $x > 0,95$. При меньших конверсиях образуются лишь олигомерные соединения.

Зависимость предельной степени поликонденсации от концентрации выделяющегося побочного низкомолекулярного соединения и константы равновесия характеризуется уравнением поликонденсационного равновесия:

$$\overline{P} = \sqrt{k / n_a},$$

где k – константа равновесия; n_a – мольная доля низкомолекулярного вещества, выделяющегося при реакции.

Если функциональные группы содержатся в исходной композиции в эквимольных соотношениях, то реакции их друг с другом будут продолжаться до их полного исчерпания. При этом на концах образующихся макромолекул всегда присутствуют реакционноспособные группы, которые могут участвовать в дальнейших реакциях конденсации друг с другом или с другими мономерами. Если в системе имеется избыток функциональных групп одной природы, то функциональные группы другой природы быстро израсходуются в реакциях. Избыточные концевые функциональные группы одной природы не могут реагировать друг с другом, и рост макромолекул прекратится. Это произойдет тем раньше и при том меньшем значении средней молекулярной массы конечного продукта, чем больше избыток одних функциональных групп по сравнению с другими. Таким образом, избыток функциональных групп одного из мономеров играет роль стопора реакции образования полимера и прерывает эту реакцию на стадии низкомолекулярных продуктов или олигомеров.

Большое влияние на ход процесса оказывают сопутствующие процессы. По природе их можно разделить на физические и химические. К физическим сопутствующим процессам относятся:

- исключение функциональных групп из реакции вследствие самопроизвольного выпадения полимера в осадок;

– блокирование функциональных групп молекулами растворителя;

– повышение вязкости реакционной системы.

К химическим сопутствующим процессам относятся:

– нежелательные реакции функциональных групп с примесями, растворителями, монофункциональными добавками;

– разложение функциональных групп;

– видоизменение функциональных групп.

Побочными реакциями процесса поликонденсации, приводящими к распаду образующихся больших молекул, являются реакции гидролиза, ацидолиза, аминоллиза, межцепного обмена.

Продукты поликонденсации могут быть термопластичными и термореактивными. Термопластичные полимеры получают при линейной поликонденсации. Они при нагревании размягчаются, а при охлаждении затвердевают. Этот процесс является обратимым. Полимеры при этом не претерпевают никаких химических изменений. Способность к формованию сохраняется у них и при повторных переработках в изделия.

Термореактивные полимеры образуются из мономеров, из которых хотя бы один имеет функциональность более двух, а остальные – не менее двух. При нагревании они структурируются и превращаются в твердые неплавкие и нерастворимые продукты, не способные к повторному формованию. Этот процесс является необратимым.

Лабораторная работа № 11

СИНТЕЗ НОВОЛАЧНОГО ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Цель работы: провести реакцию поликонденсации фенола с формальдегидом.

Новолачные олигомеры – это линейные, термопластичные и растворимые в органических растворителях полимеры. Они образуются при поликонденсации фенола (берется в избытке) с формальдегидом в кислой среде. Если формальдегид берется в избытке, то образуются продукты конденсации, называемые резолами.

Оборудование, реактивы и материалы: круглодонная колба объемом 100 мл; обратный холодильник; фарфоровый тигль; термометр; водяная баня; фенол; формалин; соляная кислота.

Методика выполнения работы. Работу проводить в вытяжном шкафу! В круглодонную колбу помещают 18,8 г свежеперегнанного фенола и добавляют 13 г формалина. Содержимое колбы энергично встряхивают до полного растворения фенола, добавляют 0,4 мл концентрированной соляной кислоты, соединяют с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре 90°C до образования двух слоев: нижний – смола, верхний – вода. Верхний слой после отстаивания сливают, а смолу несколько раз промывают теплой водой до нейтральной реакции промывной воды по метиловому оранжевому, сушат, а затем постепенно нагревают в фарфоровом тигле до 200°C (термометр в смоле). Расплавленную смолу выливают на лист белой жести.

Задание: определить растворимость и температуру размягчения продукта конденсации; произвести качественный анализ полиметиленоксифенолов.

Вопросы к защите лабораторной работы

1. Какие вещества называются высокомолекулярными соединениями, полимерами, олигомерами, мономерами?
2. Какие полимеры относятся к гомоцепным и гетероцепным (привести примеры)?
3. Чем отличаются линейные, разветвленные и сетчатые полимеры (привести примеры)?
4. Какие существуют методы получения полимеров?
5. Каковы основные закономерности радикальной полимеризации?
6. Что общего у радикальной и ионной полимеризации и в чем их различие?
7. Каковы основные закономерности катионной полимеризации?

ЛИТЕРАТУРА

1. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. – 912 с.
2. Лебедев, Н. Н. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза / Н. Н. Лебедев, М. Н. Манаков, В. Ф. Швеиц. – М.: Химия, 1984. – 375 с.
3. Тимофеев, В. С. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза / В. С. Тимофеев. – М.: Химия, 1992. – 432 с.
4. Лебедев, Н. Н. Химия и технология основного органического синтеза / Н. Н. Лебедев. – М.: Химия, 1988. – 582 с.
5. Грушова, Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов / Е. И. Грушова. – Минск: БГТУ, 2003. – 275 с.
6. Адельсон, С. В. Технология нефтехимического синтеза / С. В. Адельсон, Т. П. Вишнякова, Л. М. Паушкин. – М.: Химия, 1985. – 607 с.
7. Органическая химия. Лабораторный практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]; под ред. А. Э. Щербины. – Минск: БГТУ, 2006. – 416 с.
8. Промышленная органическая химия. Лабораторные работы / Д. В. Староверов [и др.]. – М.: Изд. центр РХТУ, 2004. – 76 с.
9. Суворов, Б. В. Окислительные реакции в органическом синтезе / Б. В. Суворов, Н. Г. Букейхан. – М.: Химия, 1978. – 137 с.
10. Пэрэушану, В. Производство и использование углеводов: пер. с рум. / В. Пэрэушану, М. Коробля, Т. Муска; под ред. В. Г. Липовича, Г. Л. Авреха. – М.: Химия, 1987. – 288 с.
11. Юсевич, А. И. Химия и технология органических веществ: лаб. практикум / А. И. Юсевич, Е. И. Грушова. – Минск: БГТУ, 2005. – 52 с.
12. Грушова, Е. И. Технология основного органического и нефтехимического синтеза: в 2 ч. / Е. И. Грушова. – Минск: БТИ, 1992. – Ч. 1. – 36 с; 1993. – Ч. 2. – 34 с.
13. Белов, П. С. Практикум по нефтехимическому синтезу: учеб. пособие / П. С. Белов, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1987. – 238 с.

14. Одабашян, Г. В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие / Г. В. Одабашян, В. Ф. Швец. – М.: Химия, 1992. – 239 с.

15. Храмкина, М. Н. Практикум по органическому синтезу / М. Н. Храмкина. – 4-е изд., испр. – Л.: Химия, 1977. – 319 с.

16. Гитис, С. С. Практикум по органической химии. Органический синтез / С. С. Гитис, А. И. Глаз, А. В. Иванов. – М.: Высш. шк., 1991. – 301 с.

17. Браун, Д. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров / Д. Браун, С. Шердрон, В. Керн; под ред. В. П. Зубова. – М.: Химия, 1976. – 256 с.

18. Григорьев, А. П. Лабораторный практикум по технологии пластических масс / А. П. Григорьев, О. Я. Федотова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 494 с.

19. Ключник, Н. П. Практикум по органическому синтезу: учеб. пособие / Н. П. Ключник. – М.: Высш. шк., 1987. – 142 с.

20. Кулезнев, В. Н. Химия и физика полимеров: учеб. пособие / В. Н. Кулезнев, В. А. Шершнева. – М.: КолоС, 2007. – 367 с.

21. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.

22. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.

23. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.

24. Практикум по технологии косметических средств: коллоидная химия поверхностно-активных веществ и полимеров / под ред. В. Е. Кима, А. С. Гродского. – М.: Топ-Книга, 2002. – 144 с.

25. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение: учебник / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л.: Химия, 1988. – 199 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	5
1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	6
1.1. Скорость химико-технологических процессов	8
1.2. Основные уравнения скорости процесса	10
1.3. Принципы организации технологических процессов	14
2. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ	20
<i>Лабораторная работа № 1. Синтез бензойной кислоты</i>	<i>35</i>
<i>Лабораторная работа № 2. Синтез адипиновой кислоты ...</i>	<i>36</i>
3. ПРОИЗВОДСТВО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	39
<i>Лабораторная работа № 3. Получение мыл синтетических жирных кислот и канифоли</i>	<i>46</i>
<i>Лабораторная работа № 4. Определение основного вещества в катионных ПАВ</i>	<i>47</i>
<i>Лабораторная работа № 5. Определение основного вещества в анионных ПАВ</i>	<i>48</i>
<i>Лабораторная работа № 6. Определение пенообразования, устойчивости пены и смачивающего действия ПАВ</i>	<i>49</i>
<i>Лабораторная работа № 7. Определение кислотного числа ...</i>	<i>50</i>
<i>Лабораторная работа № 8. Определение эфирного числа</i>	<i>50</i>
<i>Лабораторная работа № 9. Определение йодного числа</i>	<i>51</i>
<i>Лабораторная работа № 10. Определение температуры каплепадения по методу Уббелоде</i>	<i>52</i>
4. ПРОИЗВОДСТВО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ	54
<i>Лабораторная работа № 11. Синтез новолачного фенолоформальдегидного олигомера</i>	<i>62</i>
ЛИТЕРАТУРА	64

Учебное издание

Долинская Раиса Моисеевна
Вишневский Константин Викторович

**ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ
ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО
И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Учебно-методическое пособие

Редактор *О. П. Приходько*
Компьютерная верстка *О. П. Приходько*
Корректор *О. П. Приходько*

Подписано в печать 22.04.2014. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,9. Уч.-изд. л. 4,0.
Тираж 50 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.